

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/080454 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 220/58, C07F 9/24, C08L 33/26, 101/12, C09D 5/24, 101/00, 133/02, 133/26, 159/00, 161/28, 175/04, H01B 1/06, 1/12, H01M 8/02, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002939
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 23 日 (23.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-048818 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニケミカル株式会社 (UNI-CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6360824 奈良県生駒郡三郷町城山台 5-1 1-1 2 Nara (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神崎 吉夫 (KAN-ZAKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒6360824 奈良県生駒郡三郷町城山台 5-1 1-1 2 Nara (JP).
- (74) 代理人: 高石橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F N ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: (METH)ACRYLAMIDE CONTAINING PHOSPHORUS COMPOUND ACID RESIDUE, POLYMER MADE THEREFROM, USE OF THE SAME, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: リン系酸残基含有(メタ) アクリルアミド、それを用いた重合体とその用途、及びそれらの製造方法

(57) Abstract: A phosphorus compound acid residue is introduced into an optionally N-substituted (meth)acrylamide monomer. The resultant monomer is polymerized to obtain a (meth)acrylamide polymer which contains the phosphorus compound acid residue and has a high electrolyte group density and excellent conductivity. This polymer is useful as a material for conductive resins, proton-conductive solid polyelectrolyte films, and coating materials.

(57) 要約: N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド系単量体にリン系酸残基を導入し、得られた単量体を重合すると、高い電解質基密度を有し、導電性に優れたリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を得られる。この重合体は、導電性樹脂、プロトン伝導性固体高分子電解質膜及びコーティング剤の材料として有用である。



WO 2005/080454 A1

## 明 細 書

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド、それを用いた重合体とその用途、及びそれらの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、導電性樹脂、固体高分子電解質膜等の原料として有用なリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド、それを用いた重合体とその用途、及びそれらの製造方法に関する。

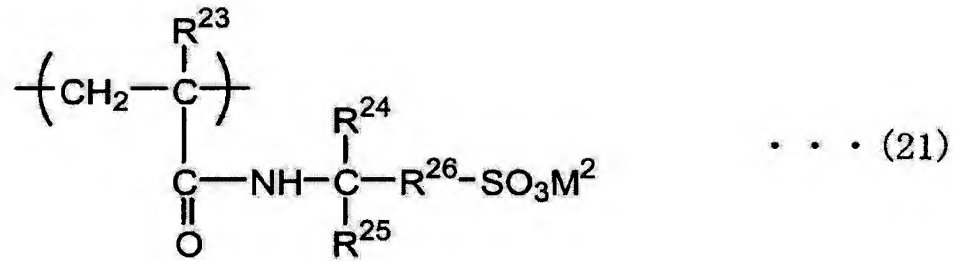
### 背景技術

[0002] (ポリ)リン酸基、(ポリ)ホスホン酸基等のリン系酸残基;スルホン酸塩基等の電解質基を有するアクリルアミド系重合体は、導電性材料、紙用改質剤、衛生材料、農芸用材料等の広い用途において有用である。中でも電解質基としてリン系酸残基を有するアクリルアミド系高重合体は、親水性でありながら水に対して難溶性であり、かつ耐酸化性及び難燃性に優れているため、特に導電性樹脂、帯電防止剤、紙用改質剤及びコーティング剤の各用途において有用である。例えば特開平10-251990号(特許文献1)は、リン酸基を含有するポリ(メタ)アクリルアミド誘導体を用いた製紙用添加剤を開示している。

[0003] しかし電解質基含有アクリルアミド系重合体を固体高分子電解質として使用する場合、一層高い導電性を有するものが望まれている。電解質基含有アクリルアミド系重合体の導電性向上を図るには、例えばその電解質基密度を高くするのが有効である。しかし特許文献1のリン酸基含有ポリ(メタ)アクリルアミド誘導体は、(メタ)アクリルアミドと、リン酸基を含有する不飽和単量体とを共重合してなるものであり、電解質基密度が満足できる域に達していない。

[0004] そこで本出願人は、下記一般式(21):

[化1]



(ただし $\text{R}^{23}$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^{24}$ 及び $\text{R}^{25}$ は水素基又は炭素数1〜3のアルキル基であり、 $\text{R}^{26}$ は炭素数1〜3のアルキレン基であり、 $\text{M}^2$ は水素基、アルカリ金属又はアンモニウムイオンもしくはアミン残基である。)により表される構成単位からなるポリマーに、(ポリ)ホスホン酸基を導入したスルホン酸塩基含有アクリルアミド重合体を提案した[特開2004-331810号(特許文献2)]。しかしこの重合体は、スルホン酸塩基含有(メタ)アクリルアミド系単量体にリン系酸残基を導入し、得られた誘導体を重合したものではない。そのため特許文献2の重合体も、電解質基密度が満足できる域に達していない。

[0005] 特許文献1:特開平10-251990号公報

特許文献2:特開2004-331810号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明の目的は、高い電解質基密度を有するアクリルアミド系重合体を製造するためのリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド、それを用いた重合体とその用途、及びそれらの製造方法を提供することである。

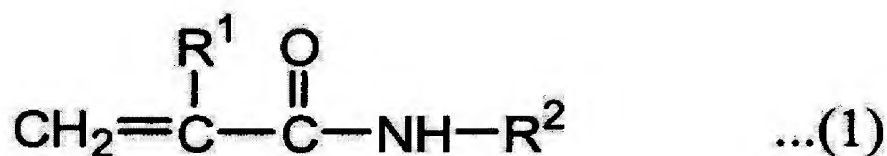
課題を解決するための手段

[0007] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド系単量体にリン系酸残基を導入し、得られた単量体を重合すると、高い電解質基密度を有し、導電性に優れた重合体を得られることを発見した。本発明者はまた、(a) N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) 前記

(メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種とを反応させることにより、(メタ)アクリルアミド系単量体に容易にリン系酸残基を導入できることを発見した。本発明はかかる発明に基づき完成したものである。

[0008] すなわち、本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、下記式(1):

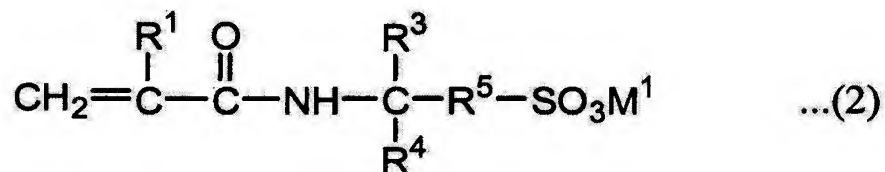
[化2]



(ただしR<sup>1</sup>は水素基又はメチル基であり、R<sup>2</sup>は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体に、リン系酸残基が導入されたことを特徴とする。

[0009] 前記リン系酸残基は前記(メタ)アクリルアミド系単量体のアミド基に導入されているのが好ましい。前記リン系酸残基はホスホン酸基又はポリホスホン酸基であるのが好ましい。前記(メタ)アクリルアミド系単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2):

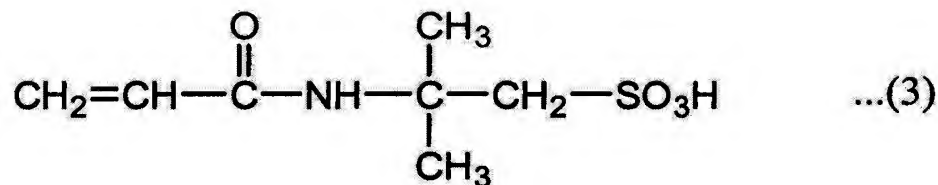
[化3]



(ただしR<sup>1</sup>は水素基又はメチル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は水素基又は炭素数1〜3のアルキル基であり、R<sup>5</sup>は炭素数1〜3のアルキレン基であり、M<sup>1</sup>は水素基、金属又は3級アミン残基である。)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。

[0010] 前記アクリルアミドアルカンスルホン酸塩は、下記式(3):

[化4]



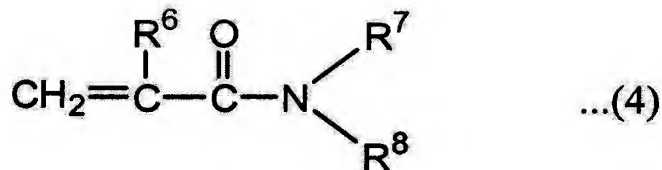
により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸であるのが好ましい。

[0011] 本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、少なくとも上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合してなることを特徴とする。この重合体は、他の不飽和化合物を共重合成分として含んでもよい。前記他の不飽和化合物は、(a) 分子内にエチレン性不飽和結合と酸性基とを各々1個以上有する不飽和化合物、及び／又は(b) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有するが酸性基を有しない不飽和化合物であるのが好ましい。

[0012] 前記(a)の酸性基を有する不飽和化合物は、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びアルコール性水酸基からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸性基を有するのが好ましい。前記アルコール性水酸基を有する不飽和化合物はリン酸エステル化されているのが好ましい。前記(b)の酸性基を有しない不飽和化合物は(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、置換又は無置換のスチレン、ハロゲンビニル、脂肪酸ビニルエステル、及びフッ素基含有不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。これら他の不飽和化合物は分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上含む架橋剤であってもよい。

[0013] 前記アルキルアミノ基含有不飽和単量体は、下記式(4):

[化5]



(ただし $\text{R}^6$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドであるのが好ましい。

- [0014] 本発明の導電性樹脂は、上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を必須成分として含むことを特徴とする。導電性樹脂は、不飽和アルコール単位とハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位とを含む不飽和アルコール系共重合体、部分アセタール化不飽和アルコール系重合体、メラミン樹脂、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリアセタール、ウレタン樹脂、セルロース又はその変性物、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル並びにポリ酢酸ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種を含んでもよい。
- [0015] 本発明のコーティング剤は、上記導電性樹脂を含む溶液からなることを特徴とする。
- [0016] 本発明の固体高分子電解質膜は、上記導電性樹脂を固体高分子電解質として含み、プロトン伝導性を有することを特徴とする。本発明の固体高分子電解質膜は燃料電池用途に好適である。
- [0017] 本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法は、活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、(a) 上記式(1)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) (メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種とを反応させることを特徴とする。
- [0018] 前記活性水素を含まない溶媒としては、上記式(4)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしてはN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

[0019] 本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法は、上記製造方法によりリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを調製し、少なくとも得られたリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合することを特徴とする。活性水素を含まない溶媒として上記式(4)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを用いて前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを調製し、得られた反応溶液を用いて前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドと前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合してもよい。少なくとも上記製造方法により得られたリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド及び剥離剤を含む組成物を調製し、得られた組成物を二枚の支持基板に挟んだ状態で放射線により重合してもよい。放射線としては紫外線、X線又は電子線が好ましい。ただし紫外線を用いる場合、光重合開始剤を上記組成物に添加する。

#### 発明の効果

[0020] 本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド系単量体にリン系酸残基を導入してなる。リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは分子が比較的小さいので、これを重合すると、高い電解質基密度を有する重合体を得られる。リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドはエステル基を含まないので、これを含む重合体は硬度が高い。この重合体を必須成分として含む樹脂は、導電性樹脂、固体高分子電解質、帯電防止剤、防曇材料、紙・パルプ用改質剤、コーティング剤等の各種用途に有用である。特にこの重合体を含む固体高分子電解質膜は、高密度のリン系酸残基に由来するプロトン伝導性に優れている。このため本発明の固体高分子電解質膜は燃料電池用電解質膜、一次電池用電解質膜、二次電池用電解質膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できる。特に架橋化したリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を含む固体高分子電解質膜は、大電力用途のDMFC(直接メタノール燃料電池)用の固体高分子電解質膜としての応用が期待される。

[0021] 本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法によれば、(a) N-置換されていてもよい(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) (メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種と

を反応させるので、(メタ)アクリルアミド系単量体に容易にリン系酸残基を導入できる。

#### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]ガラス平板2枚の間に不飽和組成物を挟んだ状態を示す部分断面側面図である。

[図2]ガラス平板2枚の間に不飽和組成物を挟んだ状態を示す平面図である。

[図3(a)]試験片を柔軟性試験器に載せた状態を示す部分斜視図である。

[図3(b)]試験片を柔軟性試験器の斜面方向に移動させた状態を示す概略側面図である。

#### 符号の説明

[0023] 1・・・不飽和組成物

2・・・ガラス平板

3・・・クリップ

4・・・柔軟性試験器

40・・・上面

41・・・下面

42・・・斜面

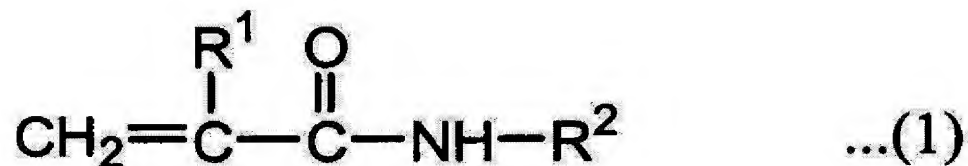
43・・・スケール

#### 発明を実施するための最良の形態

[0024] [1] (メタ)アクリルアミド系単量体

本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの原料である(メタ)アクリルアミド系単量体は、下記式(1):

[化6]



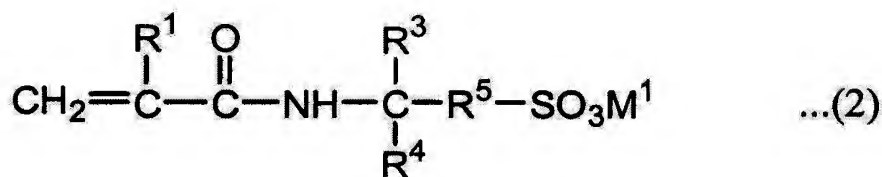


(ただし $R^1$ は水素基又はメチル基であり、 $R^2$ は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される。

[0025] 式(1)中の $R^1$ は、重合性を向上させるために水素基が好ましい。 $R^2$ は、リン系酸残基を導入し、重合体を調製した場合の電解質基密度を向上させるために水素基が好ましい。 $R^2$ が炭化水素基である場合、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基等を挙げることができる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基の例としては、錯塩を形成していてもよいスルホン酸基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基等のアルコキシメチル基；N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等のアミノ基等を挙げることができる。中でも置換炭化水素基としては、重合体を調製した場合の電解質基密度を向上させるために、錯塩を形成していてもよいスルホン酸基を有するものが好ましい。

[0026] (メタ)アクリルアミド系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2)：

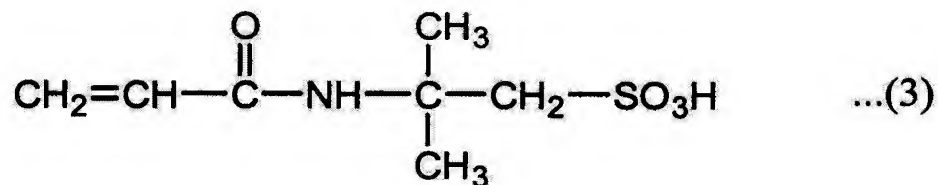
[化7]



(ただし $R^1$ は水素基又はメチル基であり、 $R^3$ 及び $R^4$ は水素基又は炭素数1〜3のアルキル基であり、 $R^5$ は炭素数1〜3のアルキレン基であり、 $M^1$ は水素基、金属又は3級アミン残基である。)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0027] アクリルアミドアルカンスルホン酸塩としては、下記式(3):

[化8]



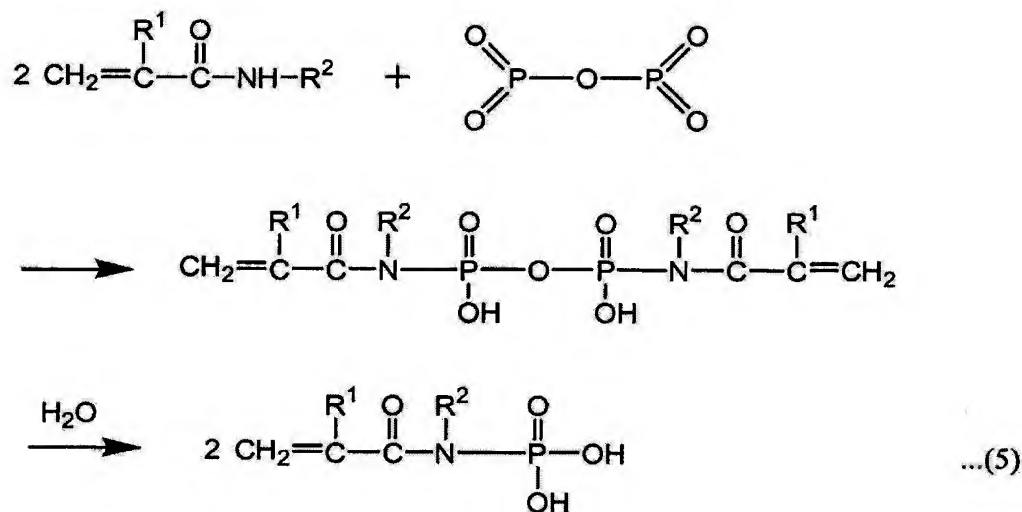
により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸が好ましい。

[0028] [2] リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法

本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、(a) 上記(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸(五酸化リン= $\text{P}_2\text{O}_5$ )及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) 上記(メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種とを反応させることにより得られる。よって(メタ)アクリルアミド系単量体に導入されるリン系酸残基は、無水リン酸、オキシ塩化リン、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種のリン系酸に由来するものである。中でもリン系酸として無水リン酸を用いるのが好ましい。無水リン酸は反応性が高く、(メタ)アクリルアミド系単量体へのリン系酸残基の導入が円滑に進む。以下リン系酸として無水リン酸を用いてリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを製造する方法について、詳細に説明する。

[0029] (メタ)アクリルアミド系単量体に無水リン酸を反応させると、下記式(5):

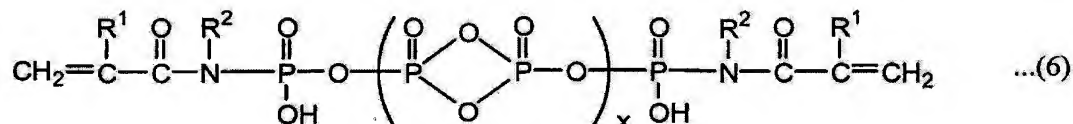
[化9]



(ただし $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式(1)と同じである。)に示すように、中間生成物としてジアクリルアミド系ピロホスホン酸が生成し、これが加水分解され、ホスホン酸基が導入された(メタ)アクリルアミド系単量体が生成するものと推定される。(メタ)アクリルアミド系単量体に対する無水リン酸のモル比は、0.5〜0.8の範囲であるのが好ましく、0.5〜0.6の範囲であるのがより好ましく、0.52〜0.58の範囲であるのが特に好ましい。また十分に加水分解させるために、水は(メタ)アクリルアミド系単量体に対して、モル比で0.5〜0.8の範囲で添加するのが好ましく、0.5〜0.6の範囲で添加するのがより好ましい。加水分解は無水リン酸を全量添加した後に行うのが好ましく、これによりアミド基へのリン系酸残基の導入が円滑に進む。ただし必ずしも加水分解は無水リン酸を全量添加した後でなくてもよく、必要に応じて水を無水リン酸と同時に添加してもよい。

[0030] ただし(メタ)アクリルアミド系単量体に対する無水リン酸のモル比を0.5超とした場合、中間生成物として、下記式(6):

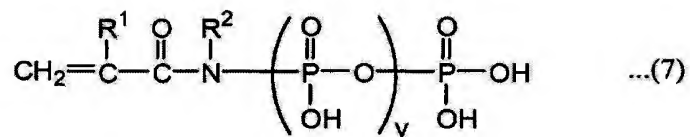
[化10]



(ただし $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式(1)と同じであり、 $x$ は1又は2である。)により表される化合物も生成すると推定される。リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、式(6)により表される化

化合物の加水分解により生成し、下記式(7):

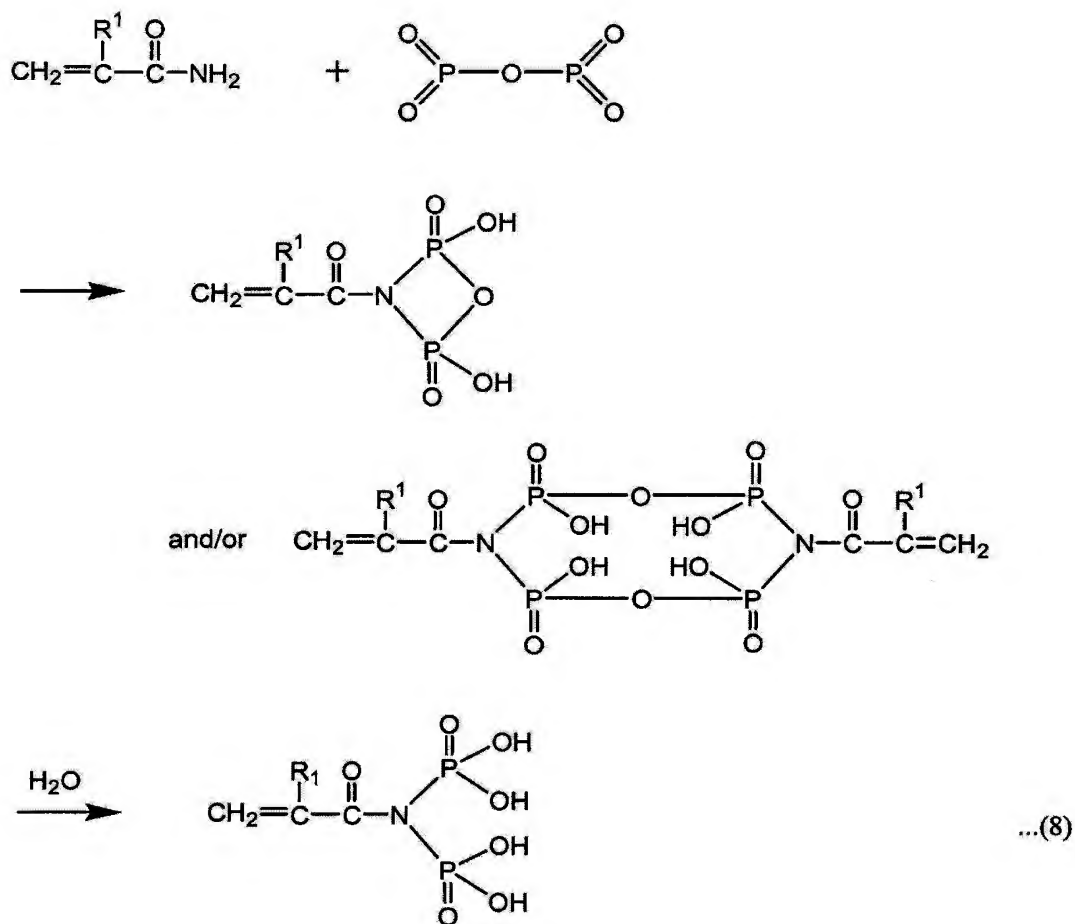
[化11]



(ただし $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式(1)と同じであり、 $y$ は1又は2である。)により表されるポリホスホン酸基を有する単量体を含んでもよい。

[0031] (メタ)アクリルアミド系単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用い、無水リン酸を反応させる場合、ホスホン酸基又はポリホスホン酸基が一つだけ導入された単量体のみならず、例えば下記式(8):

[化12]



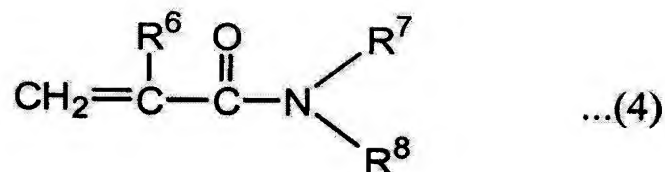
(ただし $R^1$ は水素基又はメチル基である。)に示す反応により、中間生成物としてピロリン酸が(メタ)アクリルアミドにN, N-結合した化合物及び／又はジピロリン酸を介して2つの(メタ)アクリルアミドが結合した化合物を経て、N, N-ジホスホン酸(メタ)アクリルアミドが生成するものと推定される。

[0032] 従って、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いて(メタ)アクリルアミドホスホン酸を主に製造する場合、(メタ)アクリルアミドに対する無水リン酸のモル比は0.5〜0.8の範囲とするのが好ましく、0.5〜0.6の範囲とするのがより好ましく、0.52〜0.58の範囲とするのが特に好ましい。アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いてN, N-ジホスホン酸(メタ)アクリルアミドを主に製造する場合、(メタ)アクリルアミドに対する無水リン酸のモル比は1〜1.2の範囲とするのが好ましく、1〜1.15の範囲とするのがより好ましく、1.05〜1.15の範囲とするのが特に好ましい。またN, N-ジホスホン酸(メタ)アクリルアミドを主に製造する場合、加水分解に際し、(メタ)アクリルアミドに対するモル比が1〜1.3の水を添加するのが好ましい。

[0033] 無水リン酸を用いる場合の反応手順について述べる。まず攪拌器、還流冷却器付き反応器に[(メタ)アクリルアミド系単量体+溶媒]からなる溶液を投入し、50〜75℃に昇温する。この時ハイドロキノンモノメチルエーテル、パラメキシハイドロキノン等の公知の重合禁止剤と一緒に投入するのが好ましい。所定温度到達後に無水リン酸を添加する。無水リン酸は1〜7時間の間に2〜10回にわたり分割添加するのが好ましく、これにより(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド単量体の生成反応が促進され、収率が向上する。ただし分割添加することには限定する趣旨ではない。無水リン酸の添加により発熱があり、通常70〜90℃程度まで反応温度が上昇する。その後50〜110℃に保ち、1〜3時間反応を継続する。得られた反応溶液を室温まで冷却する。冷却により未反応の無水リン酸や副生した無機ポリリン酸等が析出した場合、吸引ろ過により析出した固体を濾別する。得られた反応溶液に水を添加する。これにより発熱するが、15分〜1時間、60〜100℃の温度に保持することにより加水分解する。

[0034] 溶媒としては活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒が好ましい。活性水素を含まない溶媒としては、下記式(4):

[化13]



(ただし $\text{R}^6$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)等のアミド系溶媒;ジメチルスルホキシド(DMSO)等のスルホキシド系溶媒が挙げられる。酸性溶媒としては、アルキルカルボン酸、アルキルリン酸等の有機酸系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0035] 中でも溶媒としてはN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、DMF、DMAc及びDMSOからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドの中でもN, N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)は、(メタ)アクリルアミド系単量体、無水リン酸及び(ポリ)ホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミドに対する溶解性に優れており、沸点が171〜172℃であるので反応温度の選択範囲が広く、重合防止剤を併用すれば副反応を十分防止できる等の利点を有する。

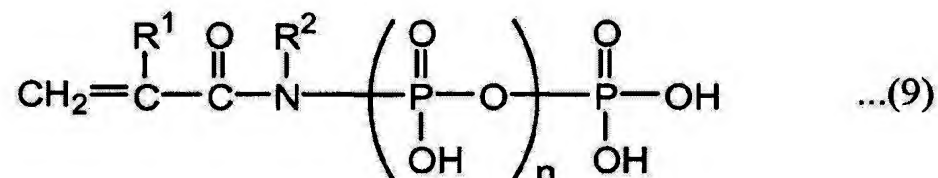
[0036] 反応を促進し、かつ副生成物の生成を抑制するため、反応溶液は無水リン酸添加前の初期濃度[(メタ)アクリルアミド系単量体の濃度]が20〜70質量%であるのが好ましく、25〜60質量%であるのがより好ましい。

[0037] 反応後、(ポリ)ホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミドを単離する場合、反応溶液を貧溶媒中に少量ずつ投入することにより粘性もち状液体を析出させ、濾別する。貧溶媒としては非極性溶媒が好ましく、例えばアセトン、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル等が挙げられる。非極性溶媒は比重が小さく、かつ比較的低沸点のものが好ましい。貧溶媒は反応生成物の有姿の5倍容積〜15倍容積と大過剰量使用する。貧溶媒による粘性液体の洗浄操作は必要に応じて繰り返せばよい。単離した(ポリ)ホスホン酸基含有(メタ)アクリルアミドを乾燥させる。乾燥方法は常温以上〜100℃以下で真空処理する方法、熱風オーブン等を用いて60〜100℃で1〜4時間加熱処理する方法等が好ましい。

[0038] [3] リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド

上記製造方法により得られるリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、一般的に下記式(9):

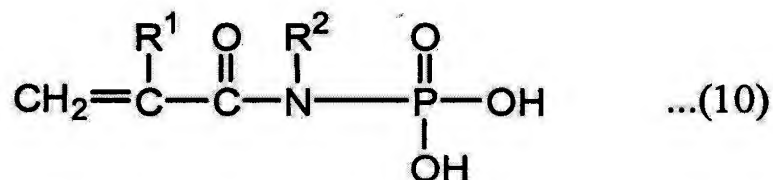
[化14]



(ただし $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式(1)と同じであり、 $n$ は0〜2の整数である。)により表される、(ポリ)ホスホン酸基が導入された構造を有すると推定される。

[0039] 中でもリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドは、下記式(10):

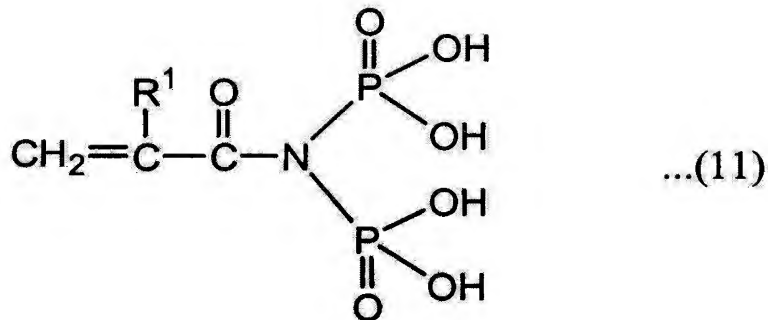
[化15]



(ただし $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式(1)と同じである。)により表される、ホスホン酸基が導入された構造の化合物が主成分であると推定される。

[0040] ただし上記のように(メタ)アクリルアミド系単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いた場合、(メタ)アクリルアミド(ポリ)ホスホン酸のみならず、下記式(11):

[化16]



(ただしR<sup>1</sup>は水素基又はメチル基である。)により表されるN, N-ジホスホン酸(メタ)アクリルアミドも生成すると推定される。(メタ)アクリルアミドに対する無水リン酸のモル比を約1以上とすれば、N, N-ジホスホン酸(メタ)アクリルアミドが主成分となると推定される。

[0041] リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドのリン系酸残基(ホスホン酸基、(ポリ)ホスホン酸基等)は、錯塩を形成していても良く、これにより例えば耐加水分解性、耐熱性等が一層向上する。錯塩としてはアンモニウム塩、アミン塩又は金属塩が好ましい。アンモニウム塩又はアミン塩を形成する場合、酸を中和させるため、例えば第1級、第2級、第3級又は第4級のアルキル基、アリル基、アラルキル基等を含有するアンモニウムイオンやモノ、ジ又はトリアルカノールアミン残基と錯塩を形成するのが好ましい。金属塩としては、カリウム塩等のアルカリ金属塩、及び酸化第1銅塩(赤茶色)、酸化第2銅塩(青色)、酸化第1／第2銅塩の等モル混合物(灰色)、酸化第2鉄塩(茶色)等の重金属塩が好ましい。これらの錯塩は単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

[0042] [4] リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体

本発明のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、少なくとも上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合してなる。この重合体は、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドと共重合できる他の不飽和化合物を含んでもよい。

[0043] (1) 共重合できる他の不飽和化合物

他の不飽和化合物は以下の2群(a) 分子内にエチレン性不飽和結合と酸性基とを各々1個以上有する不飽和化合物、及び(b) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和



結合を有するが酸性基を有しない不飽和化合物に大別できる。

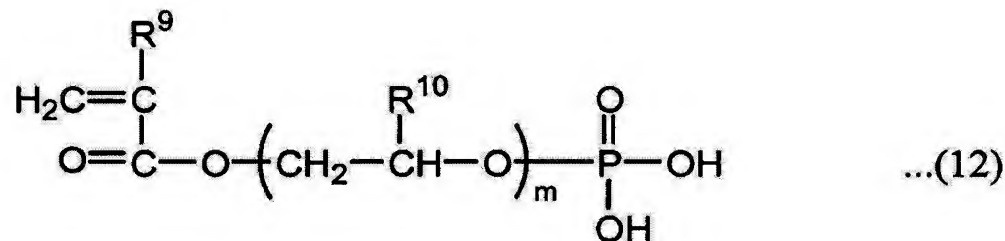
[0044] (a) 酸性基を含有する不飽和化合物

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、導電性、造膜性、耐薬品性等の向上を目的として、酸性基を含有する他の不飽和化合物を共重合成分として含むのが好ましい。酸性基としては、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びアルコール性水酸基からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。エチレン性不飽和結合を有する骨格としては、(メタ)アクリレート骨格、(メタ)アリルエステル骨格等を挙げることができる。

[0045] (i) リン酸基を含有する不飽和単量体

リン酸基を含有する不飽和単量体の例示化合物としては、下記一般式(12):

[化17]



(ただし $\text{R}^9$ は水素基又はアルキル基であり、 $\text{R}^{10}$ は水素基又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、 $m$ は1〜6の整数である。)により表される単量体(以下特段の断りがない限り、「単量体(I)」と呼ぶ)が好ましい。 $\text{R}^9$ はH又は $\text{CH}_3$ であるのが好ましく、 $\text{R}^{10}$ はH、 $\text{CH}_3$ 又は $\text{CH}_2\text{Cl}$ であるのが好ましい。

[0046] 単量体(I)のうち代表的なものの構造式及び物性をそれぞれ表1及び表2に示す。これらの単量体はユニケミカル株式会社から商品名Phosmer(登録商標)として販売されている。ただし本発明に使用できるリン酸基含有不飽和単量体はこれらに限定されるものではない。

[0047] [表1]

名称	構造式	グレード名
アシッド・ホスホオキシ エチルメタクリレート	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2  \end{array}  $	Phosmer M
メタクロイル・オキシエチル アシッドホスフェート・ モノエタノールアミン塩	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \\    \\  \text{O}^- + \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}  \end{array}  $	Phosmer MH
3-クロロ-2-アシッド・ ホスホオキシ プロピルメタクリレート	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2  \end{array}  $	Phosmer CL
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシエチレングリコール モノメタクリレート	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{P}(\text{OH})_2 \\  m=4\sim 5  \end{array}  $	Phosmer PE
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシプロピレングリコール メタクリレート	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_m-\text{P}(\text{OH})_2 \\  m=5\sim 6  \end{array}  $	Phosmer PP

[0048] [表2]

グレード (Phosmer®)		M	MH	CL	PE	PP
分子量(g)/リン酸当量(g)		210	271	258.5	360	460
比重 (at 20°C)		1.392	1.302	1.453	1.248	1.157
屈折率 (nd at 20 °C)		1.4562	1.4815	1.4785	1.4696	1.4577
粘度 (poise at 20 °C) <sup>(1)</sup>		80 (No. 1)	800 (No. 2)	700 (No. 2)	25 (No. 1)	55 (No. 2)
酸価	理論値	533.3	206.6	433.3	—	—
	実測値	≤ 500	196	410	311	244
pH		—	9.4	—	—	—
水溶性 <sup>(2)</sup>	at 20°C	4.1	4.3	1.3	—	—
	at 25°C	—	—	—	4.0	3.2
単量体が可溶な溶媒		有機酸, ケトン, アルコール	2-ヒドロキシエチル, メ タクリレート, メタノール, エタノール, イソプロピ ルアルコール, アクリル酸, 酢酸	有機酸, ケトン, アルコール	同左	ベンゼン, トルエン, キシレン

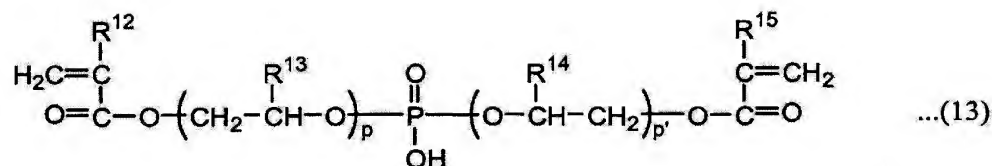
注：(1) Brookfield型粘度計により測定（括弧内はロータNo.を示す）。

(2) 単位は質量%。

[0049] 単量体(I)のリン酸基は解離していてもよいし、錯塩を形成していても良い。錯塩を形成する場合、電荷を中和させるため、例えば第1級、第2級、第3級又は第4級のアルキル基、アリル基、アラルキル基等を含有するアンモニウムイオンやモノ、ジ又はトリアルカノールアミン残基と錯塩を形成するのが好ましく、特に $N^+R^{11}_{4-f}(OH)_f$ （ただし $R^{11}$ は炭素数1〜18のアルキル基、炭素数6〜12の芳香族基及び炭素数6〜12の脂環族基からなる群から選ばれた少なくとも一種を表し、 $f$ は1〜3の正の整数を示す。）が好ましい。

[0050] リン酸基含有不飽和単量体として、下記一般式(13):

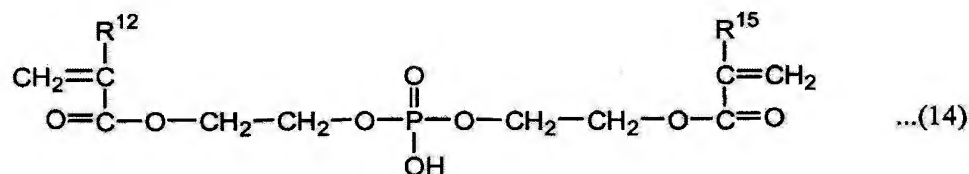
[化18]



(ただし $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{15}$ はそれぞれ独立に水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ はそれぞれ独立に水素基又は置換もしくは無置換のアルキル基であり、 $p$ 及び $p'$ はそれぞれ独立に1〜6の整数である。)により表されるリン酸基含有ジエステル不飽和単量体(以下特段の断りが無い限り、「単量体(II)」と呼ぶ)を用いてもよい。

[0051] 単量体(II)としては、下記式(14);

[化19]



(ただし $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{15}$ はそれぞれ独立に水素基又はメチル基である。)により表されるジ[(メタ)クリロイルオキシエチル]ホスフェートが好ましい。単量体(II)は共重合の際に単独で用いてもよいし、単量体(I)と単量体(II)を併用してもよい。

[0052] (ii) スルホン酸基を含有する不飽和単量体

スルホン酸基を含有する不飽和単量体としては、例えば上記ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、 $p$ -スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

[0053] (iii) カルボン酸基を含有する不飽和単量体

カルボン酸基を含有する不飽和単量体の例示化合物としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

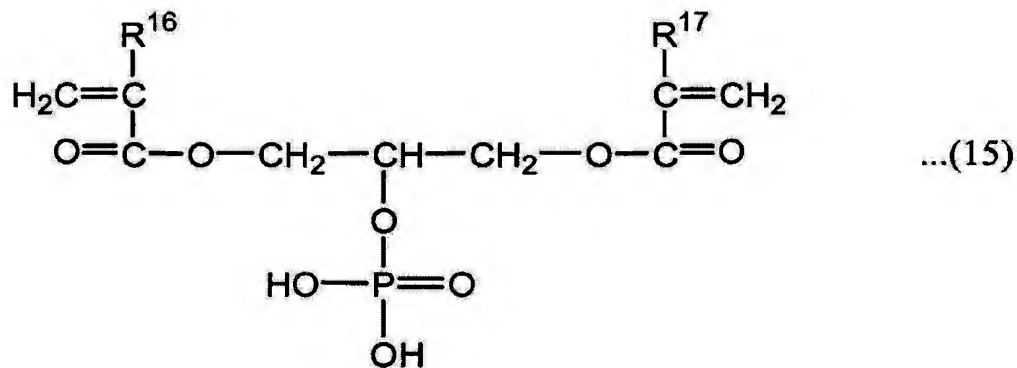
## [0054] (iv) アルコール性水酸基を含有する不飽和単量体

アルコール性水酸基を含有する不飽和単量体としては、グリセロールジメタクリレート[例えば商品名「ブレンマーGMR」、「同GMR-R」、「同GMR-H」(以上日本油脂株式会社製)等]、グリセロールメタクリレートアクリレート[例えば商品名「ブレンマーGAM」、「同GAM-R」(以上日本油脂株式会社製)等]等のグリセロールジ(メタ)アクリレート;1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート[例えば商品名「NK オリゴ EA-5521」(新中村化学工業株式会社製)等];1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルアクリレート[例えば商品名「NK オリゴ EA-5520」(新中村化学工業株式会社製)等];ビスフェノールA型エポキシアクリレート[例えば商品名「NK オリゴ EA-1020」(新中村化学工業株式会社製)等];ヘキサメチレンジオールジ(メタ)アクリレート;2-ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0055] 中でもグリセロールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート及びヘキサメチレンジオールジアクリレートは、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドとの相溶性が良く、かつエチレン性不飽和基を分子中に2個有することから好ましい。

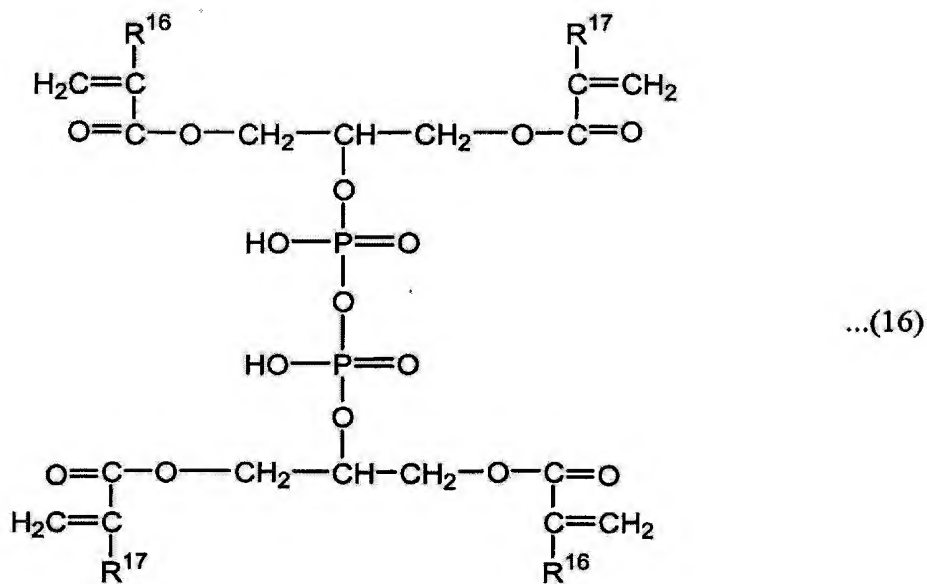
[0056] これらアルコール性水酸基含有不飽和単量体は、その水酸基をリン酸エステル化することにより、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドとの相溶性が一層向上する。特にエチレン性不飽和基を分子中に2個有するアルコール性水酸基含有不飽和単量体のリン酸エステル化単量体は、放射線重合を行った時、架橋効率が良い。そのようなリン酸エステル化物の中でもグリセロールジ(メタ)アクリレートをリン酸エステル化した化合物、すなわち下記式(15):

[化20]



(ただし $\text{R}^{16}$ 及び $\text{R}^{17}$ はそれぞれ独立に水素基又はメチル基である。)により表される化合物、及び下記式(16):

[化21]



(ただし $\text{R}^{16}$ 及び $\text{R}^{17}$ はそれぞれ独立に水素基又はメチル基である。)により表される化合物が好ましい。

[0057] アルコール性水酸基含有不飽和単量体をリン酸エステル化する方法は、水酸基に対して0.5～0.6モル当量の無水リン酸を使用する以外、上記の(メタ)アクリルアミド系単量体を(ポリ)ホスホン酸化する方法と同じでよい。ただし上記式(16)により表される

化合物を調製する場合、無水リン酸を添加した後、加水分解する必要はない。

[0058] (v) 酸性基を有し、かつ分子内に複数個のエチレン性不飽和結合を含有する単量体

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の耐溶剤性(例えば耐メタノール性等)を向上させるために、酸性基を含有する不飽和化合物として、複数個のエチレン性不飽和結合を含有するものを使用し、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を架橋するのが好ましい。そのような架橋剤として、各々上記の式(13)により表されるリン酸基含有ジエステル不飽和単量体、並びにグリセロールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルアクリレート、ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ヘキサメチレンジオールジアクリレート及びこれらのリン酸エステル化物が好ましい。

[0059] (b) 酸性基を含有しない不飽和化合物

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、造膜性、耐水性、耐薬品性等の向上を目的として、酸性基を含有しない不飽和化合物(酸性基非含有不飽和化合物)を共重合成分として含んでもよい。酸性基非含有不飽和化合物としては、(a)に記載した以外の、常温で気体でない、分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有する不飽和化合物がすべて対象になるが、中でも(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、置換又は無置換のスチレン、ハロゲンビニル(例えば塩化ビニル等)、脂肪酸ビニルエステル(例えば酢酸ビニル等)、及びフッ素基含有不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

[0060] (i) (メタ)アクリル酸エステル

(メタ)アクリル酸エステルとしてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート;ジイソシアネートとグリセロールジ(メタ)アクリレートとを反応させてなるウレタンアクリレート[例えば商品名「NK オリゴ U-4HA」(新中村化学工業株式会社製)等];エチレングリコールジ(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

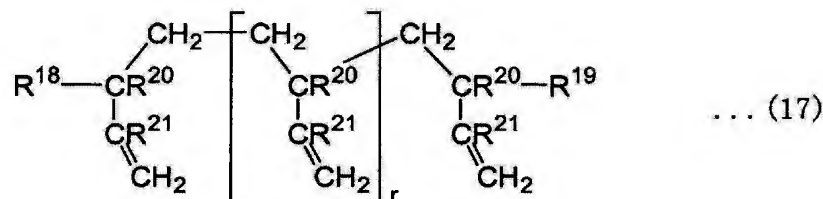
[0061] (ii) アルキルアミノ基含有不飽和単量体

アルキルアミノ基を含有する不飽和単量体としては上記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。

[0062] (iii) 共役ジエン系液状オリゴマー

共役ジエン系液状オリゴマーとしては、分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するブタジエンオリゴマー、イソプレンオリゴマー及びこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。共役ジエン系液状オリゴマーとしては、下記一般式(17)：

[化22]



(ただし $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ はそれぞれ独立に(I) エチレン性不飽和結合を1個以上有し、かつ他の原子団を有してもよい炭化水素基、(II) エチレン性不飽和結合を有さず、かつ他の原子団を有してもよい炭化水素基又は(III) 水素基であり、かつ $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ の少なくとも一方は上記(I)のエチレン性不飽和結合を有する炭化水素基であり、 $\text{R}^{20}$ 及び $\text{R}^{21}$ はそれぞれ独立に水素基又はメチル基であり、かつ $\text{R}^{20}$ 及び $\text{R}^{21}$ の少なくとも一方は水素基であり、 $r$ は重合度である。)により表されるものがより好ましい。ただし共役ジエン系液状オリゴマーとしては、式(17)に示すような重合体鎖中の共役ジエン単位が1, 2-結合であるものに限定する趣旨ではなく、共役ジエン単位が1, 4-結合であるものであってもよい。

[0063]  $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ はそれぞれ独立に上記(I)〜(III)のいずれかであり、かつ $\text{R}^{18}$ 及び $\text{R}^{19}$ の少



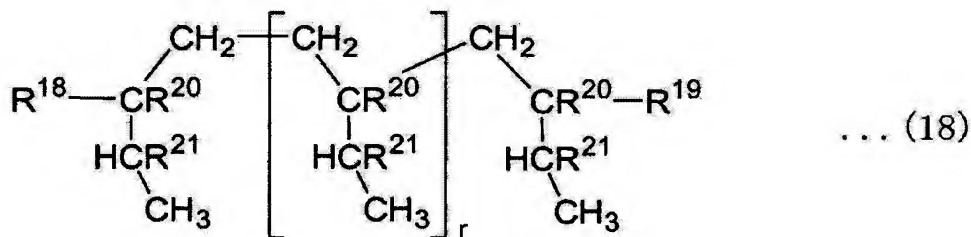
なくとも一方が上記(I)である限り特に制限されない。 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ の具体例として(メタ)アクリル基が挙げられる。 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ が有してもよい他の原子団としては、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、イソシアネート基、水酸基、カルボキシル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。

[0064] 共役ジエン系液状オリゴマーの分子量に特に制限はないが、数平均分子量が500〜50,000のものが好ましい。式(17)により表される共役ジエン系液状オリゴマーの市販品として、例えば「NISSO-PB TEA-1000」、「NISSO-PB TE-2000」(以上日本曹達株式会社製)等がある。

[0065] 共役ジエン系液状オリゴマーは、必要に応じて他の共役ジエンを重合成分として含有してもよい。共役ジエン系液状オリゴマーがブタジエンオリゴマー又はその誘導体である場合、イソプレンを共重合成分として含んでもよい。共役ジエン系液状オリゴマーがイソプレンオリゴマー又はその誘導体である場合、ブタジエンを共重合成分として含んでもよい。他の共役ジエンとしては、その他に2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。共役ジエン系液状オリゴマーはオレフィンを共重合成分として含んでもよい。この場合、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトコポリマーのいずれでもよい。

[0066] 共役ジエン系液状オリゴマーは水素化されたものであってもよい。水素化共役ジエン系液状オリゴマーは、下記一般式(18)：

[化23]



(ただし $R^{18}$ 〜 $R^{21}$ 及び $r$ は式(17)と同じである。)により表されるものが好ましい。式(18)により表される水素化共役ジエン系液状オリゴマーの市販品として、例えば「NISSO-PB TEAI-1000」(日本曹達株式会社製)等がある。

[0067] (iv) ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー

ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマーは、少なくともビニル芳香族単位及び共役ジエン単位を有し、かつ分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する共重合体からなる。ビニル芳香族成分としてはスチレンが好ましい。共役ジエン成分としてはイソプレン及び1, 3-ブタジエンが好ましい。ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー中のビニル芳香族成分及び共役ジエン成分の割合は特に制限されず、要求される靱性、可撓性、機械的強度等の物性に応じて適宜設定すればよい。

[0068] ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマーは官能基や他の原子団の導入、水素添加等の処理により変性された誘導体であってもよい。官能基としては、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、エポキシ基、炭化水素基等が挙げられる。他の原子団としては、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合等が挙げられる。ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマーの市販品として、例えば「クラプレン LIR-310」(株式会社クラレ製)等がある。

[0069] (v) フッ素基含有不飽和単量体

フッ素基含有不飽和単量体を共重合成分として含むことにより、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の耐熱性及び耐水性が一層向上する。フッ素基含有不飽和単量体として、例えばパーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等のハイドロフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル;パーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステル;  $\alpha$ -(トリフルオロメチル)アクリル酸等のハイドロフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸;パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等のパーフルオロアルキル基含有ビニル;ハイドロフルオロアルキル基含有ビニル等が挙げられる。

[0070] (vi) 酸性基を有さないが分子内に複数個のエチレン性不飽和結合を含有する化合物

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の耐溶剤性を向上させるために、酸性基を有さない不飽和化合物として、複数個のエチレン性不飽和結合を含有するものを使用し、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を架橋するのが好ましい。

。そのような架橋剤として、各々上記のジイソシアネートとグリセロールジ(メタ)アクリレートとを反応させてなるウレタンアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体及びビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体が挙げられる。その他にジビニルベンゼン等も挙げられる。

[0071] (c) 各不飽和化合物の使用割合

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド(A)と、他の不飽和化合物(B)との質量比(A)/(B)は特に制限されず、所望の物性に応じて適宜選択すればよい。通常質量比(A)/(B)は100/0〜5/95の範囲であるのが好ましい。この比の下限は10/90以上であるのがより好ましく、20/80以上であるのがさらに好ましい。また他の不飽和化合物(B)の中で、上記(a) 酸性基を含有する不飽和化合物と(b) 酸性基非含有不飽和化合物の質量比(a)/(b)は特に制限されないが、通常(a)/(b) = 100/0〜5/95の範囲とするのが好ましく、(a)/(b) = 95/5〜20/80の範囲とするのがより好ましい。上記架橋剤の添加量は、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド及び他の不飽和化合物全体を100質量%として、0.5質量%以上であるのが好ましく、1質量%以上であるのがより好ましい。

[0072] (2) リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、(i) 上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド、あるいは(ii) リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドと他の不飽和化合物との混合物を、放射線重合又は熱重合することにより製造できる(以下特段の断りがない限り、「リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド」、及び「リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドと他の不飽和化合物との混合物」をまとめて「不飽和原料」と呼ぶ。 )。

[0073] (a) 放射線重合による製造方法

放射線としては、光線、X線、電子線等が挙げられるが、光線が好ましい。光線としては、可視光線、紫外線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。以下紫外線重合によりリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体からなる膜を製造する場合を例にとり、本発明の重合体を製造する方法を説明する。紫外線重合による重合体膜の製造方法は、不飽和原料及び光重合開始剤(光増感剤)を含有する組成物(不飽和組

成物)を、これが付着しない材料(フッ素系重合体等)により被覆された板に流延し、紫外線透過性板で覆った後、紫外線を照射することにより重合させるものである。

[0074] 不飽和原料に加える光重合開始剤(光増感剤)としては、

(i)  $R-(CO)_x-R'$  ( $R, R'$ =水素基又は炭化水素基、 $x = 2-3$ )で表される隣接ポリケトン化合物(例えば、ジアセチル、ジベンジル等)、

(ii)  $R-CO-CHOH-R'$  ( $R, R'$ =水素基又は炭化水素基)で表される $\alpha$ -カルボニルアルコール(例えば、ベンゾイン等)、

(iii)  $R-CH(OR'')-CO-R'$  ( $R, R', R''$ =炭化水素基)で表されるアシロイン・エーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル等)、

(iv)  $Ar-CR(OH)-CO-Ar$  ( $Ar$ =アリール基、 $R$ =炭化水素基)で表される $\alpha$ -置換アシロイン(例えば、 $\alpha$ -アルキルベンゾイン等)、及び

(v) 多核キノン(例えば、9, 10-アンスラキノン等)がある。

これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で、又は併用で使用する事ができる。

[0075] 光重合開始剤の使用量は不飽和原料の合計質量に対して、0.005-10質量%の範囲が好ましく、0.01-5質量%の範囲がより好ましい。この使用量を0.005質量%未満とすると、所定の紫外線照射時間内に重合が完結せず、未反応単量体が残留するので好ましくない。一方10質量%超とすると、得られる重合体の重合度が低くなる上、重合体が着色するので好ましくない。

[0076] 不飽和組成物を紫外線照射重合するに当たって使用する紫外線透過性板及び支持基板は紫外線透過率が高いことのみならず、紫外線照射による重合時の昇温に耐える耐熱性を有すること、並びに不飽和組成物及びこれを重合して得られる重合体と接着せず、剥離性が良好なことが必要である。

[0077] 支持基板として通常使用するガラス平板は紫外線透過率と耐熱性については非常に良いが、重合体と密着するので、予めガラス平板の表面にシリコーン系又はフッ素系の剥離剤を塗布しておくか、フッ素樹脂系の薄い透明フィルムを貼りつけた上で使用するのが好ましい。

[0078] 支持基板としては、ガラス平板以外に、ポリパーフルオロビニルエーテル樹脂(PFA)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)等のフッ素系樹脂の他、ポリ3-メチルペンテン樹

脂、ポリプロピレン樹脂等の紫外線透過率の良い100℃以上の耐熱性を有する樹脂平板を使用することができる。

[0079] 重合体に剥離性を付与するために、予め不飽和組成物に剥離剤を添加してもよい。剥離剤としては、不飽和組成物との相溶性が良いものが好ましい。剥離剤としてはフッ素系界面活性剤が好ましく、中でもフッ素系アルコールがより好ましい。剥離剤の具体例としてパーフロオクチルエタノール、パーフロオクチルスルホアミドエタノール及びこれらのエチレンオキサイド付加物；炭化水素系界面活性剤；高分子ポリオキシエチレングリコール（例えばカーボワックス等）等が挙げられる。剥離剤の添加量は、不飽和組成物の合計質量に対して、0.5～5質量%の範囲、好ましくは0.5～1.5質量%の範囲である。この添加量が0.5質量%未満だと剥離性が不十分である。一方この添加量が5質量%を超えても剥離効果が飽和する。

[0080] 不飽和組成物を流延したのち紫外線透過性板で覆い、紫外線照射を行うに当たり、空気及び余分な不飽和組成物を系外に絞り出す必要がある。例えば図1及び図2に示すように、2枚の支持基板2, 2の間に組成物1を挟み、均等に圧力をかけて、クリップ又はクランプ3で止めた状態で、水平に保ちながら紫外線照射を行うのが好ましい。照射は、少なくとも片面に対して1～15分間行う。照射を表裏交互に行う場合にも、片面に対して0.5～15分間行う。重合時の紫外線照射強度は5～150 mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～120 mW/cm<sup>2</sup>とする。紫外線照射距離は、上記照射時間の範囲で十分硬化するように適宜設定する。紫外線重合法により得られた膜に対して、機械的強度及び耐溶剤性の向上を目的として、100～130℃で1～15分程度加熱処理してもよい。紫外線重合膜の厚さは通常20～500 μm、好ましくは20～200 μm程度とする。

[0081] 本発明では、光重合開始剤の不飽和原料への溶解を支援する目的で、希釈剤としてメタノールなどの低沸点溶剤や、上記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを加えることもできる。特にN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドは、紫外線重合により不飽和原料とともに重合するので好ましい。N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを用いる場合、N, N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)及びN, N-ジメチルメタクリルアミドを用いるのが好ましい。N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを用いる場合、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを調製するときに、溶媒としてN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミ

ドを用い、得られた反応溶液を用いて重合させればよい。これにより効率的に重合体を製造できる。以上紫外線重合による重合体膜の製造方法について説明したが、X線、電子線等他の放射線を使用する場合の手順も基本的に同じである。ただしX線又は電子線を使用する場合、光重合開始剤を使用しなくてもよい。

[0082] (b) 熱重合による製造方法

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を熱重合により製造する方法を説明する。重合反応は、不飽和原料及び生成する重合体の双方が溶解する共通溶媒中で、アンモニウムパーサルフェート(APS)、カリウムパーサルフェート(KPS)、アセチルパーオキシド、イソプロピルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物系開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、あるいはラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ・ピバレート等の過酸化物系開始剤、過酸化水素等の重合開始剤を用いて、ラジカル重合により行う

[0083] 溶媒としてはアルコール及び／又は極性溶媒が好ましい。アルコールとしては、脂肪族低級アルコールが好ましい。脂肪族低級アルコールとしてはメタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。これらは2種以上併用してもよい。また溶解性を損なわない範囲でエステル、ジオキサン、エーテル等を共存させてもよい。極性溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)及び水からなる群から選ばれた少なくとも一種がより好ましい。水を使用する場合、脂肪族低級アルコールを併用するのが好ましい。

[0084] ただし上記の架橋剤を用いて調製したリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、アルコールや極性溶媒には溶解せず、膜成形が困難である。よって架橋化リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を調製する場合、上記の放射線重合により膜を製造するのが好ましい。

[0085] 重合手順について述べる。まず攪拌器、還流冷却器付き反応器に(不飽和原料＋溶媒)からなる溶液を投入し、反応器内を窒素ガス雰囲気とした後、添加する重合開

始剤の分解温度である40℃～70℃に昇温する。好ましい重合温度は50℃～70℃である。所定温度到達直後に重合開始剤を添加する。このとき若干の発熱があり、重合開始を確認することができる。所定温度に到達してから約1時間間隔で重合開始剤を2～3回添加した後、1時間程度重合反応を継続する。反応温度は最初から最後まで一定である必要はなく、重合末期に温度を上げて未反応単量体を極力少なくする方法をとってもよい。

[0086] 重合溶液は不飽和原料の初期固形分濃度が10～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのがより好ましい。重合開始剤のトータル使用量は、不飽和原料を100とした場合に質量比で0.1～5であるのが好ましく、0.1～2であるのがより好ましい。

[0087] リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を単離する場合、重合溶液の固形分濃度が10～80質量%になるまで濃縮し、得られた濃縮溶液を貧溶媒中に投入することにより粘性固体を析出させ、濾別する。反応後の溶液は、所望のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体だけでなく、遊離したリン酸、未反応の単量体、重合度の不十分な成分等の不純物も含んでいる場合があるので、精製を行うのが好ましい。ただし精製を行うことに限定する趣旨ではない。精製は重合溶液の固形分濃度が10～80質量%になるまで濃縮し、得られた濃縮溶液を貧溶媒中に投入することにより粘性固体を析出させ、貧溶媒をデカンテーション法で除去することにより行う。貧溶媒としてはアセトン、THF、エーテル、1, 1, 1-トリクロロエタン等が好ましい。貧溶媒は反応生成物の有姿の2倍容積～15倍容積と大過剰量使用する。貧溶媒による粘性固体の洗浄操作は必要に応じて繰り返せばよい。このような精製を行うことにより、上記不純物を除去することができる。

[0088] 熱重合により調製したリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を膜化する場合、キャスト法を用いるのが好ましい。キャスト法は、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の溶液を水平なガラス板やトレイ上に流延し、溶媒を蒸発させるものである。製膜したフィルム(皮膜)に対してさらに常圧又は減圧下100～140℃で1～30分程度加熱するのが好ましく、これにより機械的強度及び耐溶剤性が一層向上する。キャスト膜に対してさらに延伸を施すことにより機械的強度を増すこともできる。延伸

は加熱を伴うのが好ましい。キャスト膜の厚さは通常20〜500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20〜200  $\mu\text{m}$ 程度とする。

[0089] (3) リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の物性

上記各製造方法により得られるリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、比較的分子量の重合体である。通常リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、限定する趣旨ではないが、固形分濃度が10〜25質量%のメタノール溶液にした時に粘度が3〜200  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (cP)になる程度の重合度であるのが好ましい。リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、通常の場合、表面固有抵抗が室温／RH=50〜75%の条件下で $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の優れた導電性を示す。これは重合体中のホスホン酸基密度が高いためと考えられる。特にリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド単体のみを用いた重合体は、主としてエチレン性不飽和結合に由来する炭化水素骨格、アミド基及びリン系酸残基からなり、エステル基を含まないので、エステル基を多く含む重合体より硬度が高い。

[0090] [5] 導電性樹脂

本発明の導電性樹脂は、上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を必須成分として含む。導電性樹脂はその他の樹脂を含んでもよい。リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は、他の樹脂との相溶性に優れている。そのため、他の樹脂を混合した導電性樹脂は、他の樹脂が元来有する造膜性、耐薬品性、可撓性、透明性、各種基材に対する密着性等の優れた物性と、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の優れた導電性とを兼備している。

[0091] (1) 添加可能な他の樹脂

その他の樹脂としては、不飽和アルコール単位とハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位とを含む不飽和アルコール系共重合体(以下特段の断りがない限り、単に「不飽和アルコール系共重合体」という)、部分アセタール化不飽和アルコール系重合体、メラミン樹脂(例えばトリメトキシメチルメラミン樹脂等)、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリアセタール、ウレタン樹脂、セルロース又はその変性物、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル並びにポリ酢酸ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましい。中でも



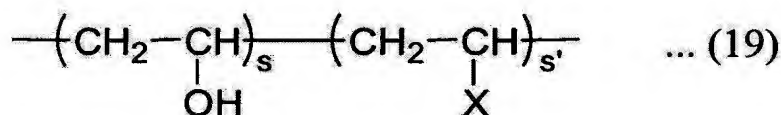
他の樹脂としては、不飽和アルコール系共重合体、部分アセタール化不飽和アルコール系重合体、及びメラミン樹脂が好ましい。

[0092] (a) 不飽和アルコール系共重合体

不飽和アルコール系共重合体は少なくとも不飽和アルコール単位とハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位とを含む。不飽和アルコール単位としては、ビニルアルコール単位、アリルアルコール単位等が挙げられるが、コストの観点からビニルアルコール単位が好ましい。ビニルアルコールは、単量体としては存在しないが、ビニル系(共)重合体の構成単位としては存在する。ビニルアルコール単位を得るには、酢酸ビニル単位を含む水酸基含有ビニル系(共)重合体を調製し、鹼化すればよい。

[0093] ビニルアルコール単位を有する不飽和アルコール系共重合体は、下記一般式(19)：

[化24]



(ただしXは繰り返し単位毎に異なってもよいハロゲン原子又は－OCOR基であり、Rはアルキル基であり、s及びs'は各々重合度である。)により表すことができる。

[0094] 脂肪酸ビニル単位としては酢酸ビニル単位、プロピン酸ビニル単位、酪酸ビニル単位等が挙げられるが、酢酸ビニル単位が好ましい。ハロゲンビニル単位としては塩化ビニル単位、フッ化ビニル単位、臭化ビニル単位等が挙げられるが、塩化ビニル単位が好ましい。不飽和アルコール単位、脂肪酸ビニル単位及びハロゲンビニル単位は各々二種以上を含んでもよい。

[0095] 不飽和アルコール系共重合体がハロゲンビニル単位を含む場合、ハロゲンビニル単位の割合は、不飽和アルコール系共重合体を構成するビニル系単量体単位の合計を100モル%として20～95モル%が好ましい。この割合が20モル%未満だと、耐水性及び耐溶剤性が低い。ハロゲンビニル単位を含む不飽和アルコール系共重合体中の不飽和アルコール単位の割合は、不飽和アルコール系共重合体を構成するビ

ニル系単量体単位の合計を100モル%として、5〜80モル%であるのが好ましい。ハロゲンビニル単位を含む不飽和アルコール系共重合体中の脂肪酸ビニル単位の割合は特に制限されないが、不飽和アルコール系共重合体を構成するビニル系単量体単位の合計を100モル%として30モル%以下でよい。

[0096] 不飽和アルコール系共重合体が不飽和アルコール単位及び脂肪酸ビニル単位のみからなる場合、脂肪酸ビニル単位の割合は特に制限されないが、不飽和アルコール系共重合体を構成するビニル系単量体単位の合計を100モル%として、40〜95モル%が好ましく、50〜80モル%がより好ましい。脂肪酸ビニル単位を40モル%以上含む不飽和アルコール系共重合体は、脂肪酸ビニル単位のアルキル基により耐水性及び耐溶剤性に優れている。ただし脂肪酸ビニル単位の割合を40〜95モル%に限定する趣旨ではなく、必要に応じて脂肪酸ビニル単位の割合が40モル%未満の共重合体(例えば鹼化度が60超のポリビニルアルコール)を使用してもよい。不飽和アルコール単位及び脂肪酸ビニル単位のみからなる不飽和アルコール系共重合体を使用する場合、導電性樹脂の耐水性を一層向上させるためにメラミン樹脂を添加するのが好ましい。

[0097] 不飽和アルコール系共重合体は、少なくとも不飽和アルコール、ハロゲンビニル及び／又は脂肪酸ビニルを、公知の方法で共重合することにより調製することができる。ただし脂肪酸ビニル単位(例えばビニルアルコール単位)を含む不飽和アルコール系共重合体を調製する場合、脂肪酸ビニル(例えば酢酸ビニル)又はこれを含む単量体組成物の重合体を調製し、部分的に鹼化することにより調製するのが好ましい。不飽和アルコール系共重合体の平均重合度に特に制限はないが、100〜3,000が好ましい。

[0098] 不飽和アルコール系共重合体として市販品を使用してもよく、酢酸ビニル単位を有するポリビニルアルコールとして、例えばクラレLMポリマー、ポバール及びエクセバール(以上登録商標、株式会社クラレ製)、並びにゴーセノール(登録商標、日本合成化学工業株式会社製)が挙げられる。酢酸ビニル単位を有するポリビニルアルコールの鹼化度は、上記のように適宜選択すればよい。酢酸ビニル単位、塩化ビニル単位及びビニルアルコール単位を有する不飽和アルコール系共重合体として、例えば

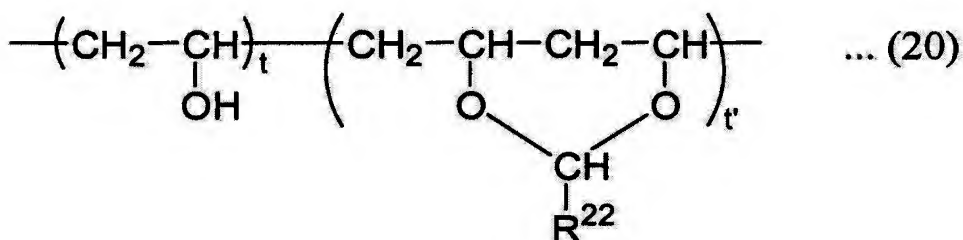
SOLBIN A、同AL、同TA5R、同TAO(以上登録商標、日信化学工業株式会社製)等が挙げられる。

[0099] (b) 部分アセタール化不飽和アルコール系重合体

部分アセタール化不飽和アルコール系重合体は、不飽和アルコール単位を主成分とする不飽和アルコール系重合体とアルデヒドを所定の割合で反応させ、部分的にアセタール化したものである。部分アセタール化する不飽和アルコール系重合体としてはポリビニルアルコールが好ましい。

[0100] ポリビニルアルコールを部分アセタール化した不飽和アルコール系重合体は下記一般式(20):

[化25]



(ただし $\text{R}^{22}$ はアルキル基であり、 $t$ 及び $t'$ は各々重合度である。)により表すことができる。ただし部分アセタール化不飽和アルコール系重合体は、ハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位を含んでもよい。ハロゲンビニル単位及び脂肪酸ビニル単位の各含有量は上記と同じでよい。

[0101] 部分アセタール化不飽和アルコール系重合体はアセタール基を有することにより、強靱性、可撓性、接着性等に優れている。さらにアセタール基のアルキル基により耐水性及び耐溶剤性に優れている。しかも部分アセタール化不飽和アルコール系重合体はアセタール基により架橋性を有するので、加熱等により一層耐水性が向上する。アセタール化に使用するアルデヒドに特に制限はないが、ブチルアルデヒドが好ましい。すなわち部分アセタール化不飽和アルコール系重合体としては部分ブチラール化ポリビニルアルコールが好ましい。

[0102] 部分アセタール化不飽和アルコール系重合体のアセタール化度は10〜80モル%(

アセタール化前の水酸基量を100モル%として、20ー90モル%の水酸基が残留した状態)が好ましい。部分アセタール化不飽和アルコール系重合体の平均重合度に特に制限はないが、100ー3,000が好ましい。部分アセタール化不飽和アルコール系重合体としては、市販品を使用してもよく、例えばエスレックB及び同K(以上登録商標、積水化学工業株式会社製)が挙げられる。

[0103] 上記(a)の不飽和アルコール系共重合体及び上記(b)の部分アセタール化不飽和アルコール系重合体は、その他の不飽和単量体単位を含んでもよい。他の不飽和単量体として(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、置換又は無置換のスチレン、ビニル、オレフィン(例えばエチレン等)、ジエン等が挙げられる。

[0104] 必要に応じて、不飽和アルコール系共重合体及び部分アセタール化不飽和アルコール系重合体はリン酸エステル化してもよい。これらをリン酸エステル化する方法は、水酸基に対して0.5ー0.55モル当量の無水リン酸を使用する以外、上記の(メタ)アクリルアミド系単量体を(ポリ)ホスホン酸化する方法と同じでよい。ただし必ずしも $P_2O_5$ を全量添加した後に加水分解する手順である必要はなく、水を $P_2O_5$ と同時に添加してもよい。

[0105] リン酸エステル化した不飽和アルコール系共重合体及び部分アセタール化不飽和アルコール系重合体は、錯塩にすることにより導電性及び耐熱性が一層向上する。錯塩としては、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの場合と同じく、アンモニウム塩、アミン塩又は金属塩が好ましい。

[0106] (2) 他の樹脂の配合割合

リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体と他の樹脂の比率[(リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体)/(他の樹脂)]は、固形分質量ベースで0.05以上であるのが好ましく、0.1以上であるのがより好ましい。この比率を0.05未満とすると導電性が不十分となる。この比率の上限は特に制限されず、所望の物性に応じて適宜設定すればよい。

[0107] (3) 他の樹脂の添加方法

(a) 混合重合法

他の樹脂を含む導電性樹脂は、上記不飽和原料[リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド(+上記他の不飽和化合物)]を、他の樹脂の共存下で放射線重合又は熱重合することにより得られる。特に架橋化リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を含む導電性樹脂を調製する場合、放射線重合を用いる。放射線重合及び熱重合の方法は、上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の場合と同じであるので、説明を省略する。

[0108] (b) 溶液混合法

他の樹脂を含む導電性樹脂はまた、上記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の溶液に、他の樹脂を添加したポリマー溶液を調製し、これを加熱処理することにより得られる。ポリマー溶液の樹脂固形分濃度は5〜30質量%になるようにするのが好ましい。ポリマー溶液を加熱することにより溶媒を蒸発除去し、次いで100〜140℃に加熱することにより固体状の均一組成物である導電性樹脂が得られる。かくして得られる導電性樹脂は可撓性及び透明性を有する均一な組成物である。

[0109] 特にメラミン樹脂を添加した場合、溶媒除去後の樹脂組成物を100〜140℃に加熱すると、重合体中に組み込まれた(ポリ)ホスホン酸基が触媒となりメラミン樹脂の架橋反応が促進され、導電性樹脂の機械的強度及び耐溶剤性が一層向上する。メラミン樹脂の添加にあたり、メチロールメラミン又はメチル化もしくはブチル化したメチロールメラミンを添加し、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体とともに加熱することにより重合させてもよい。

[0110] (4) 導電性樹脂の物性

以上のような導電性樹脂は、通常の場合、その表面固有抵抗が相対湿度50〜75%／室温の条件下で $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、特に相対湿度75%／室温の条件下では $10^4 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。さらに導電性樹脂は、耐水性、耐薬品性及び各種基材に対する密着性にも優れている。このような特性を有する導電性樹脂は、生体電極の装着時に皮膚と電極素子の間に介在させる生体電極用導電性樹脂として有用である。なお導電性樹脂はリン原子を含有しているので、難燃性や無機フィラーの分散性にも優れている。導電性樹脂からなる成形体の例として、キャスト膜が挙げられる。キャスト膜の製造方法は上記のとおりである。

## [0111] [6] コーティング剤

本発明のコーティング剤は、上記導電性樹脂を含むものである。溶媒としては上記[4]で述べた熱重合に使用可能な溶媒が使用できる。コーティング剤を使用する際には、良溶媒を用いてコーティング剤を塗布に適した濃度に希釈するのが好ましい。良溶媒としては上記[4]で述べた脂肪族低級アルコールが好ましい。ただし架橋化リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体は溶媒に溶解しないので、コーティング剤には架橋化していないリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を使用する。

[0112] コーティング剤には、通常のコーティング剤に使用される以下の添加物、例えば粘度調整剤(例えばシックナー)、美装目的の各種着色顔料、隠蔽力を増す目的の充填材、塗面の平滑性を良くする目的で添加されるレベリング剤、基材との密着性を改良する目的で添加されるカップリング剤、従来公知の酸化防止剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、老化防止剤、難燃剤、導電剤、消泡剤等を任意に選択し、使用することができる。

[0113] コーティング剤を被塗物に対して、乾燥後に1〜100  $\mu\text{m}$ の厚さとなるよう塗布し、加熱してコーティング被膜を形成することにより帯電防止性、導電性、防曇性等を付与できる。基材表面への塗布方法としては、基材表面に刷毛塗り、バーコーター塗り、スプレー、浸漬、ロールコート、ブレードコート、フローコート又は静電塗装により被覆ないしは浸漬する方法がある。コーティング剤は金属板、ガラス板、プラスチック成型物、シートまたはフィルム、繊維、織布または不織布などのいずれにも塗布でき、その表面に密着する。コーティング剤を硬化せしめた塗膜は、基材への密着性、耐溶剤性、耐水性、硬度、光沢、対候性、防錆性等に優れている。

## [0114] [7] 固体高分子電解質膜

本発明の固体高分子電解質膜は、上記導電性樹脂を固体高分子電解質として利用する膜である。この膜は高密度の(ポリ)ホスホン酸基に由来するプロトン伝導性に優れている。

[0115] 固体高分子電解質膜は、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド、あるいはこれに必要に応じて上記他の不飽和化合物及び／又は上記他の樹脂を添加した組成物を、

(a) 紫外線透過性支持基板に挟んだ状態で放射線重合することにより膜化するか、  
(b) 熱重合したのちキャスト法により膜化することにより得られる。放射線重合方法、熱重合方法及びキャスト法は、上記の通りであるので、説明を省略する。

[0116] 固体高分子電解質膜は、架橋化リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を含むのが好ましい。架橋化した固体高分子電解質膜は耐溶剤性、特に耐メタノール性に優れている。架橋化リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を含む固体高分子電解質膜を製造するには、上記のように放射線重合法を用いるのが好ましい。

[0117] 放射線重合法を用いる場合、不飽和組成物を、補強材に含浸させるか塗布した後、補強材を紫外線透過性支持基板に挟み、紫外線を照射して不飽和組成物を光重合させることにより、複合膜化してもよい。使用可能な補強材としては、例えばWO 2002/33709に記載の無機質繊維からなる補強材、有機質繊維からなる補強材及び樹脂フィルムが挙げられる。不飽和組成物の粘度を下げ、補強材への含浸を容易にし、補強材への付着量を減少せしめて複合膜を薄くするなどの目的で、希釈剤としてメタノールなどの低沸点溶剤や、上記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを加えることもできる。

[0118] 補強材と不飽和組成物の使用割合は、補強材の不飽和組成物に対する親和性、換言すれば、不飽和組成物の吸収性によって大きく異なるが、一般的に補強材／不飽和組成物＝1/20～1/2(質量比)の範囲である。

[0119] 以上のような固体高分子電解質膜は一次電池用電解質膜、二次電池用電解質膜、燃料電池用電解質膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに好適に利用できる。特に本発明の固体高分子電解質膜は通常の場合、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の優れたプロトン伝導性を有し、その温度依存性が小さいので、燃料電池用電解質膜として好適である。

[0120] [8] 燃料電池

燃料電池の構造は公知のものでよい。通常燃料電池は複数個の単位燃料電池(膜-電極接合体)を、セパレータを介して積層することにより形成することができる。単位燃料電池は、固体高分子電解質膜と、その両側に接合されたアノード電極及びカ

ソード電極とから構成される。電極は、ガス拡散層(多孔性の炭素系材料等)と触媒層(白金粒子等)とからなる。触媒層はガス拡散層上に触媒粒子が塗布されることにより形成される。

- [0121] セパレータは、燃料ガス(水素、メタン、メタノール等)と酸化剤ガス(酸素又は空気)とを分離すると共に、燃料ガス及び酸化剤ガスの流路を確保し、さらに燃料電池セルで発電した電気を外部へ伝達する役割を担う。従ってセパレータは、炭素材料、炭素複合材料(カーボンと熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂との複合材料等)、金属材料、金属複合材料(金属とカーボンとの複合材料等)等の導電性材料から形成される。またセパレータの表面には電極との接触部分に燃料ガス及び酸化剤ガスの流路をなす溝(反応ガス流路)が形成されている。

#### 実施例

- [0122] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### [0123] 実施例1

還流冷却管、粉末投入口及び温度計を接続した自動合成反応装置(内容積500 mL、ユニケミカル株式会社製)に、122.3 g(1.72モル)のアクリルアミド、及び1.0 gのハイドロキノンモノメチルエーテルを入れ、120.6 gのDMFに溶解し、60℃まで昇温した。内温が60℃に到達したことを確認後、134.0 g(0.94モル)の無水リン酸を、3時間30分の間に5回に分けて入れた。無水リン酸を添加する間、300〜400 rpmで攪拌しながら内温を60〜95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

- [0124] 得られた中間生成物を含む反応溶液の固形分濃度は63質量%であった(反応溶液から0.5 gを抜き出し、5gのメタノールで希釈し、100℃で1時間熱風乾燥することにより測定。以下同じ。)。反応溶液から1gを抜き出し、中間生成物の酸価を測定した(1gの反応溶液を100gのDMSOに溶解し、1NのKOH水溶液により測定。滴定終点：pH=10.3。以下同じ。)。結果を表3に示す。中間生成物(酸価：444 mg/g)は、ジアクリルアミドピロホスホン酸(理論酸価：394 mg/g)、及びピロリン酸がアクリルアミドにN、N-結合した化合物又はジピロリン酸を介して2つのアクリルアミドが結合した化合物(



上記式(8)参照。各々の理論酸価:526 mg/g)の混合物が主成分であると考えられる。また反応溶液の一部を抜き出し、水と混合したところ白濁した。これは水不溶性のアクリロニトリルが副生したためと考えられる。

[0125] 冷却後の反応溶液は微量の固体が析出したので、これを吸引ろ過により濾別した。得られた透明液体330 gに、14.76 g(0.82モル)の水を添加し、攪拌しながら70〜80℃の温度で30分間加熱することにより加水分解した。加水分解後の反応溶液(固形分濃度:64質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。結果を表3に示す。生成物(酸価:795.3 mg/g)は、アクリルアミドホスホン酸(理論酸価:741.7 mg/g)を主成分とし、その他にN, N-ジホスホン酸アクリルアミド(理論酸価:969.7 mg/g)又は上記式(7)により表されるポリホスホン酸基を有する単量体を含むものと考えられる。

[0126] 得られた組成物を液体クロマトグラフィーにより分析した結果、アクリルアミドホスホン酸、N, N-ジホスホン酸アクリルアミド、及び上記式(7)により表されるポリホスホン酸基を有する単量体と各々考えられる成分の合計含有量が70質量%以上であり、その他に副生アクリロニトリルを5質量%以下含むことを確認した[液体クロマトグラフィーの分析条件は以下の通りである。測定機器:株式会社島津製作所製SPD-10A(UV検出器使用)、カラム温度:室温、溶媒:メタノール/水=7/3(質量比)、濃度:0.01質量%(インジェクション量:2.5  $\mu$ l)、カラム:HAMILTON社製PRP-1、溶媒流速:0.3 ml/分。]。

[0127] 実施例2

実施例1と同じ自動合成反応装置に、142 g(2.0モル)のアクリルアミド、及び1.0 gのハイドロキノンモノメチルエーテルを入れ、198 g(2.0モル)のN, N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)に溶解し、70℃まで昇温した。内温が70℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、156 g(1.1モル)の無水リン酸を3時間の間に5回に分けて入れた。無水リン酸を添加する間、300〜400 rpmで攪拌しながら内温を70〜95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

[0128] 得られた溶液に、19.8 g(1.1モル)の水を添加し、攪拌しながら70〜95℃の温度で30分間加熱することにより加水分解した。得られた反応溶液の屈折率を測定した(測定温度:20℃。株式会社アタゴ製手持屈折計500形を使用した。以下同じ。)。また反

応溶液(固形分濃度:61.5質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。各々の結果を表3に示す。生成物(酸価:760 mg/g)はアクリルアミドホスホン酸(理論酸価:741.7 mg/g)であるといえる。

[0129] 実施例3

表3に示すように、原料として71 g(1モル)のアクリルアミド及び156 g(1.1モル)の無水リン酸を用い、溶媒として198 gのDMAcを用いた以外実施例1と同様にして、中間生成物を含有する反応溶液を調製した(固形分濃度:53質量%)。反応溶液から1gを抜き出し、中間生成物の酸価を測定した。中間生成物(酸価:550 mg/g)は、ピロリン酸がアクリルアミドにN, N-結合した化合物又はジピロリン酸を介して2つのアクリルアミドが結合した化合物(上記式(8)参照。各々の理論酸価:525.8 mg/g)のいずれかであると考えられる。また反応溶液の一部を抜き出し、水と混合したところ白濁した。これは水不溶性のアクリロニトリルが副生したためと考えられる。

[0130] 中間生成物を含有する反応溶液に、20 g(1.1モル)の水を添加し、攪拌下70〜80℃で30分間加熱することにより加水分解した。得られた加水分解後の反応溶液(固形分濃度:55質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。結果を表3に示す。生成物(酸価:959.1 mg/g)はN, N-ジホスホン酸アクリルアミド(理論酸価:969.7 mg/g)が主成分であるといえる。

[0131] 得られた組成物を、実施例1と同様にして液体クロマトグラフィーにより分析した結果、アクリルアミドホスホン酸、N, N-ジホスホン酸アクリルアミド、並びに上記式(7)により表されるポリホスホン酸基を有する単量体と各々考えられる成分の合計含有量が90質量%以上であり、その他に副生アクリロニトリルを5質量%以下含むことを確認した。

[0132] 実施例4

表3に示すように、アクリルアミドの使用量を71g(1モル)とし、無水リン酸の分割添加回数を8回とした以外実施例2と同様にして、中間生成物を含有する反応溶液を調製した。得られた溶液を実施例2と同様にして加水分解した。得られた反応溶液の屈折率を測定した。また反応溶液(固形分濃度:55質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。各々の結果を表3に示す。生成物(酸価:975.6 mg/g)はN, N-

ジホスホン酸アクリルアミド(理論酸価:969.7 mg/g)であるといえる。

[0133] 実施例5

表3に示すように、原料として207 g(1モル)のターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(TBAS:三菱レイヨン株式会社製)及び78 g(0.55モル)の無水リン酸を使用し、無水リン酸を2時間の間に2回に分けて投入し、熟成反応を70〜95℃の温度で1時間行った以外実施例2と同様にして、中間生成物を含有する反応溶液を調製した。得られた溶液から1gを抜き出し、中間生成物の酸価を測定した。結果を表3に示す。得られた中間生成物(酸価:404.0 mg/g)はジ(ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸)ピロホスホン酸(理論酸価:402.9 mg/g)であるといえる。

[0134] 中間生成物を含有する70℃の溶液486 gに、9.9 g(0.55モル)の水を添加すると、90℃まで温度が上昇した。その後、攪拌下70〜90℃で30分間加熱することにより加水分解した。得られた加水分解後の反応溶液の屈折率を測定した。また反応溶液(固形分濃度:58質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。各々の結果を表3に示す。得られた生成物(酸価:594.6 mg/g)は、ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(理論酸価:585.4 mg/g)であるといえる。

[0135] 実施例6

実施例1と同じ自動合成反応装置に55.42g(0.78モル)のアクリルアミド、及び0.5gのハイドロキノンモノメチルエーテルを入れ、実施例5で調製した反応溶液[ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸のDMAA溶液(濃度:58質量%)]100gに溶解した。得られた溶液を用い、表3に示すように、無水リン酸の添加量を62.24g(0.44モル)とした以外実施例2と同様にして、中間生成物を含む反応溶液を調製した。

[0136] 得られた溶液に、10g(0.56モル)の水を添加し、攪拌下70〜95℃で30分間温度調節することにより加水分解した。得られた加水分解後の反応溶液の屈折率を測定した。また反応溶液(固形分濃度:80.7質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。各々の結果を表3に示す。得られた反応溶液は、計算上0.68モル(103.56 g)のアクリルアミドホスホン酸(理論酸価:741.7 mg/g)と、0.10モル(22.188 g)のN, N-ジホスホン酸アクリルアミド(理論酸価:969.7 mg/g)と、0.20モル(58 g)のホスホン酸

基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(理論酸価:585.4 mg/g)とを含む。この組成物の平均理論酸価は719.5 mg/gである。生成物の酸価は700 mg/gであったことから、ほぼ理論通りの組成物が生成したといえる。

[0137] 実施例7

実施例1と同じ自動合成反応装置に56.8g(0.8モル)のアクリルアミド、0.5gのヒドロキノンモノメチルエーテル、12g(0.12モル)のN, N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)、及び実施例5で調製した反応溶液[ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸のDMAA溶液(濃度:58質量%)]118gを入れ、70℃まで昇温した。内温が70℃に到達したことを確認後、粉末投入口から、85.2g(0.6モル)の無水リン酸を3時間の間に8回に分けて入れた。5回目の無水リン酸投入後、0.3gのヒドロキノンモノメチルエーテルを追加した。無水リン酸を添加する間、300〜400 rpmで攪拌しながら内温を70〜95℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応を行った。

[0138] 得られた溶液に18g(1モル)の水を添加し、攪拌下70〜95℃で30分間温度調節することにより加水分解した。得られた加水分解後の反応溶液の屈折率を測定した。また反応溶液(固形分濃度:76.2質量%)から1gを抜き出し、生成物の酸価を測定した。各々の結果を表3に示す。得られた反応溶液は、計算上0.4モル(60 g)のアクリルアミドホスホン酸(理論酸価:741.7 mg/g)と、0.4モル(92 g)のN, N-ジホスホン酸アクリルアミド(理論酸価:969.7 mg/g)と、0.24モル(68.44 g)のホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(理論酸価:585.4 mg/g)とを含む。この組成物の平均理論酸価は788.2 mg/gである。生成物の酸価は802 mg/gであったことから、ほぼ理論通りの組成物が生成したといえる。

[0139] [表3]

例 No.		実施例 1	実施例 2	実施例 3
反応混合物	(メタ) アクリルアミド系単量体	アクリルアミド 122.3 g (1.72 モル)	アクリルアミド 142 g (2.0 モル)	アクリルアミド 71 g (1 モル)
	無水リン酸	134 g (0.94 モル)	156 g (1.1 モル)	156 g (1.1 モル)
	重合禁止剤 <sup>(1)</sup>	1.0 g	1.0 g	1.0 g
	溶媒	DMF <sup>(3)</sup> 120.6 g	DMAA <sup>(6)</sup> 198 g (2.0 モル)	DMAc <sup>(7)</sup> 198 g
無水リン酸の 添加方法	添加時間 (hr)	3.5	3	3.5
	分割回数 (回)	5	5	5
反応条件	温度 (°C)	60~95	70~95	60~95
	撹拌 (rpm)	300~400	300~400	300~400
熟成条件		80°C × 2 hr	80°C × 2 hr	80°C × 2 hr
中間生成物含有 反応溶液	固形分濃度 (wt%)	63	—	53
	酸価 (mg/g) 実測値 <sup>(2)</sup>	444	—	550
	(mg/g) 理論値	394 <sup>(4)</sup>	394 <sup>(4)</sup>	525.8 <sup>(8)</sup>
加水分解混合物	中間生成物含有反応溶液 (g)	330	497	425
	水 (g)	14.76	19.8	20
	(mol)	0.82	1.1	1.1
加水分解条件	温度 (°C)	70~80	70~95	70~80
	時間 (min)	30	30	30
加水分解後の 反応溶液	固形分濃度 (wt%)	64	61.5	55
	酸価 (mg/g) 実測値 <sup>(2)</sup>	795.3	760	959.1
	(mg/g) 理論値	741.7 <sup>(5)</sup>	741.7 <sup>(5)</sup>	969.7 <sup>(9)</sup>
	屈折率	—	1.4806	—

表3(続き)

例 No.		実施例 4	実施例 5
反応混合物	(メタ) アクリルアミド系単量体	アクリルアミド 71 g (1 モル)	TBAS <sup>(10)</sup> 207 g (1 モル)
	無水リン酸	156 g (1.1 モル)	78 g (0.55 モル)
	重合禁止剤 <sup>(1)</sup>	1.0 g	1.0 g
	溶媒	DMAA <sup>(6)</sup> 198 g (2.0 モル)	DMAA <sup>(6)</sup> 200 g (2.02 モル)
無水リン酸の 添加方法	添加時間 (hr)	3	2
	分割回数 (回)	8	2
反応条件	温度 (℃)	70～95	70～95
	攪拌 (rpm)	300～400	300～400
熟成条件		80℃×2 hr	70～95℃×1hr
中間生成物含 有反応溶液	固形分濃度 (wt%)	—	—
	酸価 (mg/g)                      実測値 <sup>(2)</sup> (mg/g)                      理論値	— 525.8 <sup>(8)</sup>	404.0 402.9 <sup>(11)</sup>
加水分解混合 物	中間生成物含有反応溶液 (g)	426	486
	水 (g)	19.8	9.9
	(mol)	1.1	0.55
加水分解条件	温度 (℃)	70～95	70～90
	時間 (min)	30	30
加水分解後の 反応溶液	固形分濃度 (wt%)	55	58
	酸価 (mg/g)                      実測値 <sup>(2)</sup> (mg/g)                      理論値	975.6 969.7 <sup>(9)</sup>	594.6 585.4
	屈折率	1.4840	1.4868

表3(続き)

例 No.		実施例 6	実施例 7
反応混合物	(メタ) アクリルアミド系単量体	アクリルアミド 55.42 g (0.78 モル)	アクリルアミド 56.8 g (0.8 モル)
	無水リン酸	62.24 g (0.44 モル)	85.2 g (0.6 モル)
	重合禁止剤 <sup>(1)</sup>	0.5 g	0.8 g
	溶媒	DMAA+ ホスホン酸化 TBAS <sup>(12)</sup> 100 g	DMAA+ ホスホン酸化 TBAS <sup>(15)</sup> 130 g
無水リン酸の添加方法	添加時間 (hr)	3	3
	分割回数 (回)	5	8
反応条件	温度 (°C)	70~95	70~95
	撈拌 (rpm)	300~400	300~400
熟成条件		80°C × 2 hr	80°C × 2 hr
中間生成物含有反応溶液	固形分濃度 (wt%)	—	—
	酸価 (mg/g) 実測値 <sup>(2)</sup>	—	—
	(mg/g) 理論値	—	—
加水分解混合物	中間生成物含有反応溶液 (g)	218	272.5
	水 (g)	10	18
	(mol)	0.56	1
加水分解条件	温度 (°C)	70~95	70~95
	時間 (min)	30	30
加水分解後の反応溶液	固形分濃度 (wt%)	80.7	76.2
	酸価 (mg/g) 実測値 <sup>(2)</sup>	700 <sup>(18)</sup>	802 <sup>(13)</sup>
	(mg/g) 理論値	719.5 <sup>(14)</sup>	788.2 <sup>(14)</sup>
	屈折率	1.4876	1.4814

[0140] 注:(1) ハイドロキノンモノメチルエーテル。

(2) 固形分換算。1NのKOH水溶液を使用。滴定終点:pH=10.3。

(3) ジメチルホルムアミド。

(4) ジアクリルアミドピロホスホン酸の理論酸価。

(5) アクリルアミドホスホン酸の理論酸価。

(6) N, N-ジメチルアクリルアミド。

(7) N, N-ジメチルアセトアミド。

(8) ピロリン酸がアクリルアミドにN, N-結合した化合物、又はジピロリン酸を介して2つのアクリルアミドが結合した化合物の理論酸価。

(9) N, N-ジホスホン酸アクリルアミドの理論酸価。

(10) ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸。

(11) ジ(ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸)ピロホスホン酸の理論酸価

(12) 実施例5で調製した反応溶液[ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリル

アミドスルホン酸のDMAA溶液(濃度:58質量%)]

(13) 組成物の酸価。

(14) 平均理論酸価。

(15) 実施例5で調製した反応溶液[ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸のDMAA溶液(濃度:58質量%)]118g+DMAA12 g。

[0141] 実施例8

実施例2で得られたアクリルアミドホスホン酸のDMAA溶液(固形分濃度:61.5質量%)97 gに、1.5 gのヘキサメチレンジオールジアクリレート(日本化薬株式会社製)、及び光重合開始剤[イルガキュア651(2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)+イルガキュア500(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)=0.75(g)+0.75(g)]を溶解し、さらにポリオキシエチレングリコールモノ(パーフロオクチルスルホアミドエチルエーテル)(商品名「メカハック142-D」、大日本インキ化学工業株式会社製)を1質量%(対全組成物)添加した。得られた組成物を、各々フッ素系樹脂フィルムを付着した2枚のガラス平板間に挟んだ状態とした(図1及び図2参照)。高圧水銀灯(東芝電材株式会社製トスキュア400, HC-0411型)を用いて、 $100 \text{ mW/cm}^2$ の強度で裏表からそれぞれ60秒間ずつ紫外線を組成物に照射し(照射距離:10 cm)、光重合させることにより膜を作製した。得られた膜について、RH 50%/20°Cの条件下で表面固有抵抗を測定した(東亜電波工業株式会社製表面固有抵抗測定器SME-8310を使用。以下同じ。)。結果を表4に示す。

[0142] 実施例9

実施例2で得られたアクリルアミドホスホン酸のDMAA溶液(固形分濃度:61.5質量%)95 gに、2.5 gのヘキサメチレンジオールジアクリレート、及び2.5 gの光重合開始剤[イルガキュア651 + イルガキュア500 = 1.25(g) + 1.25(g)]を添加した以外実施例8と同様にして、重合体膜を作製した。得られた膜について、実施例8と同様にして表面固有抵抗を測定した。結果を表4に示す。

[0143] 実施例10

実施例4で得られたN, N-ジホスホン酸アクリルアミドのDMAA溶液97 gに、1.5 gの



DMAA、及び1.5 gの光重合開始剤[イルガキュア651 + イルガキュア500 = 0.75(g) + 0.75(g)]を添加した以外実施例8と同様にして、重合体膜を作製した。得られた膜について、RH 40%/20℃の条件下で表面固有抵抗を測定した。結果を表4に示す。

[0144] 実施例11

実施例4で得られたN, N-ジホスホン酸アクリルアミドのDMAA溶液65 gに、アクリロイルオキシエチルホスフェート(分子量:196)及びジ(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート(分子量:294)をモル比1:1で含む組成物(商品名「Phosmer 2A」、ユニケミカル株式会社製)360 gと、2.5 gのヘキサメチレンジオールジアクリレートと、2.5 gの光重合開始剤[イルガキュア651 + イルガキュア500 = 1.25(g) + 1.25(g)]とを添加した以外実施例8と同様にして、重合体膜を作製した。得られた膜について、実施例10と同様にして表面固有抵抗を測定した。結果を表4に示す。

[0145] [表4]

例No.		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
配合割合 (g)	アクリルアミドホスホン酸	59.7	58.4	—	—
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	—	—	53.35	35.75
	ヘキサメチレンジオールジアクリレート	1.5	2.5	—	—
	Phosmer 2A <sup>(1)</sup>	—	—	—	360
	DMAA <sup>(2)</sup>	37.3	36.6	45.15	29.25
光重合開始剤 <sup>(3)</sup> (g)		1.5	2.5	1.5	2.5
剥離剤 <sup>(4)</sup> [質量% (対組成物)]		1	1	1	1
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		$5.28 \times 10^5$ <sup>(5)</sup>	$6.34 \times 10^5$ <sup>(5)</sup>	$1.01 \times 10^6$ <sup>(6)</sup>	$4.36 \times 10^5$ <sup>(6)</sup>

[0146] 注:(1) アクリロイルオキシエチルホスフェート(分子量:196)及びジ(アクリロイルオキシエチル)ホスフェート(分子量:294)をモル比1:1で含む組成物。

(2) N, N-ジメチルアクリルアミド。

(3) イルガキュア651/イルガキュア500=1/1(質量比、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)。

(4) ポリオキシエチレングリコールモノ(パーフロオクチルスルホアミドエチルエーテル)(商品名「メカハック142-D」、大日本インキ化学工業株式会社製)。

(5) RH 50%/20℃。

(6) RH 40%/20°C。

[0147] 実施例12

実施例1と同じ自動合成反応装置に、実施例1で調製した(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド組成物溶液(固形分濃度:64質量%) 44.5 g、77.0 gの2-プロピルアルコール、及び154.0 gのイオン交換水を入れ、窒素ガスを導入しながら140〜150 rpmで攪拌し、65°Cまで昇温した。内温が65°Cに到達したことを確認後、0.3 gのアンモニウムパーサルフェートを5.0 gのイオン交換水に溶解させた溶液を入れた。この時若干の重合発熱が起こり、重合開始が確認された。最初の触媒投入から2時間後及び3時間後に、0.1 gのアンモニウムパーサルフェートを5.0 gのイオン交換水に溶解させた溶液を入れた。1時間65°Cに保持して残留単量体を重合させ、11.5質量%の固形分濃度のホスホン酸基含有アクリルアミド重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の粘度(20°C)を測定した結果、91 mPa・sであった。

[0148] 実施例13、14

実施例12で得られた(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体の11.5質量%溶液と、ポリビニルアルコール(商品名「エクセバールRS-2113」、けん化度:97.5〜99.0、株式会社クラレ製)の10質量%水溶液とを、表5に示す固形分の配合割合に従って混合し、ポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液を、ポリプロピレン製フィルムで作製した容器(底面;20 cm × 20 cm)に流延し、これを空気流通式乾燥器に入れ、常温から50°Cまで昇温して12時間乾燥した。生成した皮膜をスパチュラで剥離し、これを高温空気流通式乾燥器により130°Cで3分間熱処理することにより厚さ100 μmの導電性樹脂フィルムを作製した。

[0149] 実施例15、16

実施例12で得られた(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体の11.5質量%溶液と、ポリビニルアルコールの10質量%水溶液と、トリメトキシメチルメラミン(商品名「スミテックスレジンM-3」、住友化学工業株式会社製)の80質量%水溶液とを、表5に示す固形分の配合割合に従って混合することによりポリマー溶液を調製した以外実施例13と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

[0150] 比較例1

ポリビニルアルコールの10質量%水溶液のみを用いた以外実施例13と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

[0151] 比較例2

ポリビニルアルコールの10質量%水溶液と、トリメトキシメチルメラミンの80質量%水溶液とを、表6に示す固形分の配合割合に従って混合することによりポリマー溶液を調製した以外実施例13と同様にして、導電性樹脂フィルムを作製した。

[0152] 実施例13～16及び比較例1、2で作製した導電性樹脂フィルムの物性を以下の方法で測定した。結果を表5及び6に示す。

[0153] (1) 外観: 目視により透明性を評価した。判定基準を示す記号は、◎:「無色透明」、及び○:「僅かに白濁」をそれぞれ示す。

(2) タツキネス: 導電性樹脂フィルムを温度20℃/相対湿度50%の条件で半日以上放置した後、指で触れ、その触感により判定した。判定基準を示す記号は、◎:「無し」、及び○:「僅かにベタつく」をそれぞれ示す。

(3) 柔軟性: JIS-L-1096に記載のカンチレバー法により評価した。使用した試験器を図3に示す。試験器4は上面40及び下面41が水平であり、一端が45度の斜面42となっている。2cm×15 cmの短冊状試験片1を切り出し、図3(a)に示すように、試験片1の一端を上面40上に設けられたスケール43の基線に合わせて置いた。次いで試験片1を斜面42の方向に緩やかに滑らせた。図3(b)に示すように、試験片1の一端が斜面42に接触した時点で、他端の位置をスケール43により読み、試験片1が移動した長さL(mm)を測定した。判定基準を示す記号は、◎:「長さLが3cm以下」、及び○:「長さLが3cm超～6cm以下」をそれぞれ示す。

(4) 耐水性: 縦1cm×横4cmの帯状サンプルを切り出し、縦×横の面積を測定し、これを基準とした。切り出したサンプルを室温の水に浸漬し、30分後及び2日後に取り出し、縦横の長さをそれぞれ測定し、かかる縦×横の面積を算出し、基準面積に対する増加率を膨潤率とした。また2日後の状態を目視により評価した。判定基準を示す記号は◎:「無色透明」、○:「僅かに白濁」、及び△:「白化又は白濁」をそれぞれ示す。

(5) 耐メタノール性: 縦1cm×横4cmの帯状サンプルを切り出し、縦×横の面積を測

定し、これを基準とした。切り出したサンプルを室温のメタノールに浸漬し、30分後及び2日後に取り出し、縦横の長さをそれぞれ測定し、かかる縦×横の面積を算出し、基準面積に対する増加率を膨潤率とした。また2日後の状態を目視により評価した。判定基準を示す記号は◎:「無色透明」、及び○:「僅かに白濁」をそれぞれ示す。

(6) 表面固有抵抗:表面固有抵抗測定器(東亜電波工業株式会社製 SME-8310)により、RH 50%/20℃、RH 65%/19℃及びRH 73%/19℃の条件で測定した。

[0154] [表5]

例No.		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
配合割合 (質量部)	(ポリ)ホスホン酸基含有 アクリルアミド重合体	20	40	18.2	36.4
	ポリビニルアルコール <sup>(1)</sup>	80	60	72.7	54.5
	トリメトキシメチルメラ ミン <sup>(2)</sup>	0	0	9.1	9.1
フィルムの性状	外観	○	○	○	○
	タツキネス	○	○	○	○
	柔軟性	◎	◎	○	◎
耐水性	2日後の外観	○	○	△	△
	膨潤率 (%)				
	30分後	+69	+59	+50	+63
耐メタノール性	2日後	+72	+59	+66	+66
	2日後の外観	○	○	○	○
	膨潤率 (%)				
	30分後	+3	+5	+13	+3
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	2日後	+3	+5	+13	+3
	RH 50%/20℃	$2.4 \times 10^5$	$9.6 \times 10^4$	$8.8 \times 10^5$	$8.5 \times 10^4$
	RH 65%/19℃	$8.8 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$3.2 \times 10^5$	$8.3 \times 10^4$
	RH 73%/19℃	$1.1 \times 10^5$	$2.1 \times 10^4$	$7.9 \times 10^4$	$4.1 \times 10^4$

注: (1) 商品名「エクセバールRS-2113」、けん化度: 97.5~99.0、株式会社クラレ製。

(2) 商品名「スミテックスレジンM-3」、住友化学工業株式会社製。

[0155] [表6]

例No.		比較例 1	比較例 2
配合割合 (質量部)	ポリビニルアルコール <sup>(1)</sup>	100	90.9
	トリメトキシメチル メラミン <sup>(2)</sup>	0	9.1
フィルムの性状	外観	◎	◎
	タツキネス	◎	◎
	柔軟性	◎	○
耐水性	2日後の外観	◎	○
	膨潤率 (%) 30分後	+20	+20
	2日後	+35	+20
耐メタノール性	2日後の外観	◎	○
	膨潤率 (%) 30分後	+5	+7
	2日後	+7	+7
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	RH 50%/22°C	$9.0 \times 10^{13}$	$2.3 \times 10^{12}$
	RH 65%/19°C	$9.0 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{12}$
	RH 75%/19°C	$7.1 \times 10^9$	$1.6 \times 10^9$

注：(1)及び(2) 表5と同じ。

[0156] 表4に示すように、実施例8～11のフィルムは、RH 40%/20°C又はRH 50%/20°Cの測定条件において、 $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の表面固有抵抗値を示した。表5に示すように、実施例13～16のフィルムは、透明性及び柔軟性に優れており、タツキネスが無いか、あっても僅かである。実施例13～16のフィルムは、水又はメタノールへの浸漬によって膨潤や、僅かな白濁又は白化が起こるものの、溶解はせず、実用上問題ないレベルである。実施例13～16のフィルムの表面固有抵抗値は、RH 50%/20°C及びRH 65%/19°Cの測定では $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、RH 73%/19°Cの測定では $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これに対して比較例1及び2のフィルムは、(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体を含まないので、表6に示すように、実施例8～11、13～16の導電性樹脂フィルムより概ね4～8桁高い表面固有抵抗値を示した。実施例13～16と比較例1及び2の対比により、(ポリ)ホスホン酸基含有アクリルアミド重合体を樹脂組成物全体に対して20質量%程度含ませるだけで、ポリビニルアルコールの表面固有抵抗値を格段に低くできることが分かる。

[0157] 実施例17～23

(1) リン酸エステル化グリセロールジメタクリレートの調製

実施例1と同じ自動合成反応装置に、342 g (1.5モル) のグリセロールジメタクリレート〔商品名「ブレンマーGMR-H、水酸基当量:239(分析値)、日本油脂株式会社製」〕を入れ、60℃まで昇温した。内温が60℃に到達したことを確認後、117 g (0.825モル) の無水リン酸を、粉末投入口からほぼ6分の1ずつ6回に分けて、ほぼ等間隔で6時間かけて入れた。無水リン酸を添加する間、420 rpmで攪拌しながら内温を70～90℃の範囲で保持した。無水リン酸を全て投入後、80℃で2時間熟成反応させた。

[0158] 得られた溶液を金網(100メッシュ)で濾過し、微量のポリリン酸等の不純物を除去した。濾過後の溶液を反応容器に戻し、420 rpmで攪拌するとともに液温が80～85℃となるように加熱しながら、22 gの水(1.22モル)を滴下ロートから1時間かけて添加した後、同温度で2時間熟成反応させた。加水分解後の反応溶液の色数は3であり、屈折率(20℃)は1.4745であった。また加水分解後の反応溶液から1gを抜き出し、測定した酸価は351 mg/gであったので、リン酸エステル化グリセロールジメタクリレート(理論酸価:363.6 mg/g。以下特段の断りがない限り、「PGDM」と呼ぶ。)が合成されたと判断した。

[0159] (2) 固体高分子電解質膜の作製

実施例2で得られたアクリルアミドホスホン酸のDMAA溶液(固形分濃度:61.5質量%)、実施例4で得られたN, N-ジホスホン酸アクリルアミドのDMAA溶液(固形分濃度:55質量%)、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(商品名「Phosmer M」、ユニケミカル株式会社製)、アシッドホスホオキシプロピルグリコールメタクリレート(商品名「Phosmer PP」、ユニケミカル株式会社製)、上記(1)で調製したPGDM、メタクリル酸、アクリロニトリル、末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー(商品名「NISSO-PB TE-2000」、日本曹達株式会社製)、ブチラール化ポリビニルアルコール(商品名「エスレックB BL-1」、水酸基36モル%、アセチル基3モル%以下、ブチラール化度63±3モル%、積水化学工業株式会社製)、及び塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール(商品名「SOLBIN TA5R」、塩化ビニル単位87質量%-酢酸ビニル単位1質量%-ビニルアルコール単位12質量%、日信化学工業株式会社製)を混合し、表7に示す配合割合の組成物を調製した。

[0160] 得られた組成物に、イルガキュア651(2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・スペシャリティケミカルズ社製)、イルガキュア500(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン)、及び過酸化ベンゾイル(BPO)からなる重合開始剤混合物[イルガキュア651:イルガキュア500:BPO=1:1:0.1(質量比)]を、表7に示す配合割合(対組成物)で添加した。

[0161] 一辺20cmの正形状ガラス板上にポリエチレンフィルムを貼り、ポリエチレンフィルムの周端部に厚さ100  $\mu$  mのスペーサー用テープをつけ、対角中心に上記重合開始剤含有組成物を滴下し、その上からポリエチレンフィルムを貼り付けたガラス板を置き、組成物を2枚のガラス平板間に挟んだ状態とした(図1及び図2参照)。この状態で、高圧水銀灯(400 W)により紫外線を裏表に対して各10分間照射することにより(照射距離:20 cm)、光重合させた。更に電子レンジを用いて500Wの出力で2分間加熱処理して100  $\mu$  mの厚さの固体高分子電解質膜を作製した。得られた膜は透明であり、均一性に優れていた。

[0162] 実施例24～30

実施例5で得られたホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸のDMAA溶液(固形分濃度:58質量%)、実施例6で得られた組成物[アクリルアミドホスホン酸(濃度:45.5質量%)+N, N-ジホスホン酸アクリルアミド(濃度:9.7質量%)+ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(濃度:25.5質量%)]のDMAA溶液、実施例7で得られた組成物[アクリルアミドホスホン酸(濃度:20.7質量%)+N, N-ジホスホン酸アクリルアミド(濃度:31.8質量%)+ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸(濃度:23.7質量%)]のDMAA溶液、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(商品名「Phosmer M」)、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールメタクリレート(商品名「Phosmer PP」)、実施例17と同様にして調製したPGDM、メタクリル酸、アクリロニトリル、末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー(商品名「NISSO-PB TE-2000」)、ブチラール化ポリビニルアルコール(商品名「エスレックB BL-1」)、及び塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール(商品名「SOLBIN TA5R」)を混合し、表8に示す配合割合の組成物を調製した。得られた組成物に、実施例17と同じ組成の重合開始剤混合物を、表8に示す配合割合で添加し

た。得られた組成物を用いて実施例17と同様にして、固体高分子電解質膜を作製した。得られた膜は透明であり、均一性に優れていた。

[0163] 実施例17〜30で作製した固体高分子電解質膜の物性(耐水性、耐メタノール性、耐熱水性、表面固有抵抗及びプロトン伝導性)を測定した。耐水性及び耐メタノール性の測定方法は上記と同じである。耐熱水性、表面固有抵抗及びプロトン伝導性の測定方法は以下の通りである。結果を表7及び8に示す。

[0164] (1) 耐熱水性:縦1cm×横4cmの帯状サンプルを切り出し、縦×横の面積を測定し、これを基準とした。切り出したサンプルを80℃の熱水に浸漬し、2時間後に取り出し、縦横の長さをそれぞれ測定し、かかる縦×横の面積を算出し、基準面積に対する増加率を膨潤率とした。

(2) 表面固有抵抗:表面固有抵抗測定器(東亜電波工業株式会社製 SME-8310)により、RH 60%/15℃の条件で測定した。

(3) プロトン伝導性:複素インピーダンス法を用いて測定した。3cm×1cmの矩形状サンプルを切り出し、開放系インピーダンスセルに設置した。このセルを恒温恒湿器内に設置し、相対湿度:90%、測定温度範囲:35〜80℃でのインピーダンス測定を行った。得られたデータを平面複素インピーダンス解析し、その結果をcole-cole プロット図形処理をして得られたサンプルの抵抗値から導電率を求めた。

[0165] [表7]



例No.		実施例17	実施例18	実施例19
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	15.8	20.8	13.9
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	—	—	—
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	25.6	33.9	7.0
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	—	—	—
	PGDM <sup>(3)</sup>	3.4	2.3	0.5
	メタクリル酸	—	5.6	—
	アクリロニトリル	32.5	16.5	34.8
	DMAA <sup>(4)</sup>	9.9	13.1	8.6
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	—	—	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	12.8	5.9	35.2
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—	1.9	—
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		3.7	2.5	0.56
耐水性 (%) (室温/30分後膨潤率)		0	+11	0
耐メタノール性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+38	+21	+1
耐熱水性 (%) (80℃/2時間後膨潤率)		0	+21	-12
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃/RH 60%)		$3.05 \times 10^4$	$2.24 \times 10^5$	$1.94 \times 10^6$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃/RH 90%	$1.2 \times 10^{-3}$	—	$8.2 \times 10^{-4}$
	50℃/RH 90%	—	—	$1.3 \times 10^{-3}$
	65℃/RH 90%	$4.1 \times 10^{-3}$	$4.4 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$
	80℃/RH 90%	$7.2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^{-3}$

表7(続き)

例No.		実施例20	実施例21	実施例22
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	48.6	—	—
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	—	18.0	18.7
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	—	—	33.9
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	1.2	16.3	—
	PGDM <sup>(3)</sup>	0.4	0.9	2.2
	メタクリル酸	—	—	5.6
	アクリロニトリル	7.0	34.0	16.5
	DMAA <sup>(4)</sup>	30.4	14.7	15.3
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	12.4	—	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	—	16.1	5.9
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—	—	1.9
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		0.45	0.95	2.5
耐水性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+61	+4	+16
耐メタノール性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+27	+50	+27
耐熱水性 (%) (80℃/2時間後膨潤率)		+65	-1	+17
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃/RH 60%)		$5.55 \times 10^4$	$2.56 \times 10^5$	$8.14 \times 10^5$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃/RH 90%	—	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-2}$
	50℃/RH 90%	$3.8 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-2}$
	65℃/RH 90%	$3.1 \times 10^{-2}$	$5.3 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-3}$
	80℃/RH 90%	$2.1 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$

表7(続き)

例 No.		実施例 23
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	—
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	14.1
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	—
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	25.7
	PGDM <sup>(3)</sup>	3.4
	メタクリル酸	—
	アクリロニトリル	32.5
	DMAA <sup>(4)</sup>	11.5
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	12.8
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		3.7
耐水性 (%) (室温 / 30分後膨潤率)		+ 3
耐メタノール性 (%) (室温 / 30分後膨潤率)		+ 29
耐熱水性 (%) (80℃ / 2 時間後膨潤率)		+ 7
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃ / RH 60%)		$2.14 \times 10^4$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃ / RH 90%	$1.4 \times 10^{-2}$
	50℃ / RH 90%	$8.8 \times 10^{-3}$
	65℃ / RH 90%	$3.4 \times 10^{-2}$
	80℃ / RH 90%	$1.9 \times 10^{-2}$

[0166] 注: (1) アシッドホスホオキシエチルメタクリレート(ユニケミカル株式会社製)。

(2) アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールメタクリレート(ユニケミカル株式会社製)。

(3) リン酸エステル化グリセロールジメタクリレート。

(4) N, N-ジメチルアクリルアミド

(5) 商品名「NISSO-PB TE-2000」、日本曹達株式会社製。

(6) 商品名「エスレックB BL-1」、積水化学工業株式会社製。

(7) 商品名「SOLBIN TA5R」、塩化ビニル単位87質量%-酢酸ビニル単位1質量%-ビニルアルコール単位12質量%、日信化学工業株式会社製。

(8) イルガキュア651(2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、チバ・スペシヤリティーケミカルズ社製)、イルガキュア500(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン)、及び過酸化ベンゾイル(BPO)からなる。イルガキュア651:イルガキュア500:BPO=1:1:0.1(質量比)。

[0167] [表8]

例No.		実施例24	実施例25	実施例26
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	6.5	5.3	6.8
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	10.0	8.1	10.4
	ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸	7.4	6.1	7.8
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	9.8	25.7	—
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	—	—	16.3
	PGDM <sup>(3)</sup>	0.7	3.4	0.7
	メタクリル酸	—	—	—
	アクリロニトリル	48.4	32.5	33.9
	DMAA <sup>(4)</sup>	7.4	6.1	7.8
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	—	—	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	9.8	12.8	16.3
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—	—	—
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		0.79	3.7	0.73
耐水性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+10	+3	+14
耐メタノール性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+18	+21	+50
耐熱水性 (%) (80℃/2時間後膨潤率)		+22	+28	+38
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃/RH 60%)		$5.64 \times 10^4$	$2.24 \times 10^5$	$1.94 \times 10^6$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃/RH 90%	$1.1 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-2}$
	50℃/RH 90%	$1.5 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$
	65℃/RH 90%	$2.6 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^{-2}$
	80℃/RH 90%	$5.2 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$

表8(続き)

例No.		実施例27	実施例28	実施例29
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	—	—	15.4
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	—	—	3.3
	ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸	14.9	19.7	8.6
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	25.6	33.9	33.9
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	—	—	—
	PGDM <sup>(3)</sup>	3.4	2.3	2.3
	メタクリル酸	—	5.6	5.6
	アクリロニトリル	32.5	16.5	16.5
	DMAA <sup>(4)</sup>	10.8	14.2	6.6
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	—	—	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	12.8	5.9	5.9
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—	1.9	1.9
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		3.7	2.5	2.5
耐水性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+29	+20	+17
耐メタノール性 (%) (室温/30分後膨潤率)		+50	+32	+32
耐熱水性 (%) (80℃/2時間後膨潤率)		+47	+27	+18
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃/RH 60%)		$1.42 \times 10^5$	$1.35 \times 10^5$	$6.6 \times 10^4$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃/RH 90%	$7.6 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
	50℃/RH 90%	$2.2 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$
	65℃/RH 90%	$1.3 \times 10^{-2}$	$7.4 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-3}$
	80℃/RH 90%	$3.4 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$

表8(続き)

例 No.		実施例 30
配合割合 (質量部)	アクリルアミドホスホン酸	11.7
	N,N-ジホスホン酸アクリルアミド	2.5
	ホスホン酸基含有ターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸	6.5
	Phosmer M <sup>(1)</sup>	25.6
	Phosmer PP <sup>(2)</sup>	—
	PGDM <sup>(3)</sup>	3.4
	メタクリル酸	—
	アクリロニトリル	32.5
	DMAA <sup>(4)</sup>	5.0
	末端アクリル変性液状ブタジエンオリゴマー <sup>(5)</sup>	—
	ブチラール化ポリビニルアルコール <sup>(6)</sup>	12.8
	塩化ビニル単位含有ポリビニルアルコール <sup>(7)</sup>	—
光重合開始剤 <sup>(8)</sup> [質量% (対組成物)]		3.7
耐水性 (%) (室温 / 30分後膨潤率)		+ 17
耐メタノール性 (%) (室温 / 30分後膨潤率)		+ 61
耐熱水性 (%) (80℃ / 2 時間後膨潤率)		+ 32
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) (15℃ / RH 60%)		$\leq 1 \times 10^3$
プロトン導電率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	35℃ / RH 90%	$1.3 \times 10^{-2}$
	50℃ / RH 90%	$1.1 \times 10^{-2}$
	65℃ / RH 90%	$2.0 \times 10^{-2}$
	80℃ / RH 90%	$2.5 \times 10^{-2}$

[0168] 注:(1)～(8) 表7と同じ。

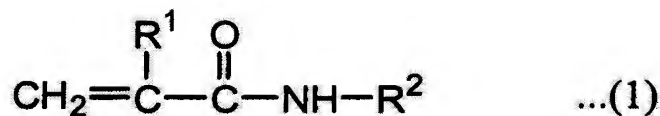
[0169] 表7及び8に示すように、実施例17～30の固体高分子電解質膜は、水、メタノール及び熱水への浸漬により、僅かな膨潤が起こるものの、溶解はせず、実用上問題ないレベルである。実施例17～30の固体高分子電解質膜の表面固有抵抗値は、RH

60%/15°Cの測定において、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。実施例17〜30の固体高分子電解質膜のプロトン導電率は、35〜80°Cの温度及び90%の相対湿度の測定条件において、 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のオーダーにあり、リン系酸残基を電解質基とする高分子電解質として良好な水準であった。

## 請求の範囲

[1] 下記式(1):

[化1]



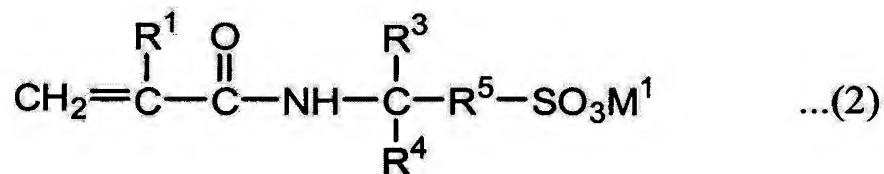
(ただし $\text{R}^1$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体に、リン系酸残基が導入されたことを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド。

[2] 請求項1に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドにおいて、前記(メタ)アクリルアミド系単量体のアミド基に前記リン系酸残基が導入されたことを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド。

[3] 請求項1又は2に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドにおいて、前記リン系酸残基はホスホン酸基又はポリホスホン酸基であることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド。

[4] 請求項1～3のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドにおいて、前記(メタ)アクリルアミド系単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2):

[化2]



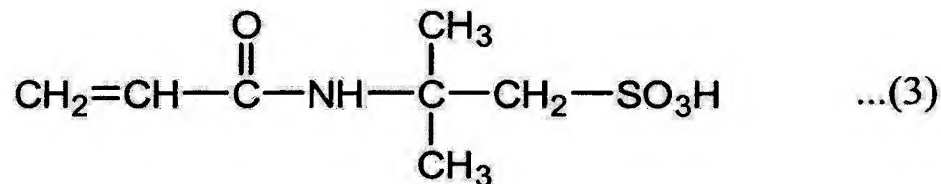
(ただし $\text{R}^1$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキレン基であり、 $\text{M}^1$ は水素基、金属又は3級アミン残基である。)により表されるアクリルアミドアルカンサルホン酸塩からなる群から選



ばれた少なくとも一種であることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド。

- [5] 請求項4に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドにおいて、前記アクリルアミドアルカンスルホン酸塩は、下記式(3):

[化3]

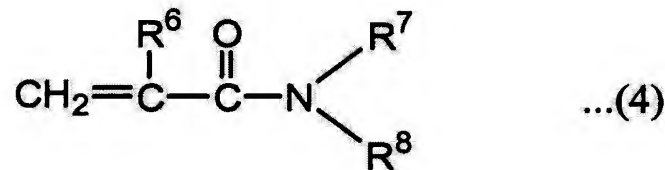


により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸であることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド。

- [6] 少なくとも請求項1〜5のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合してなることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。
- [7] 請求項6に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体において、他の不飽和化合物を共重合成分として含むことを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。
- [8] 請求項7に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体において、前記他の不飽和化合物は、(a) 分子内にエチレン性不飽和結合と酸性基とを各々1個以上有する不飽和化合物、及び／又は(b) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有するが酸性基を有しない不飽和化合物であり、前記酸性基を有する不飽和化合物は、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びアルコール性水酸基からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸性基を有し、前記酸性基を有しない不飽和化合物は(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、置換又は無置換のスチレン、ハロゲンビニル、脂肪酸ビニルエステル、及びフッ素基含有不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。

- [9] 請求項8に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体において、前記アルコール性水酸基を有する不飽和化合物はリン酸エステル化されていることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。
- [10] 請求項7～9のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体において、前記他の不飽和化合物は分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上含む架橋剤であることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。
- [11] 請求項8～10のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体において、前記アルキルアミノ基含有不飽和単量体は、下記式(4)：

[化4]

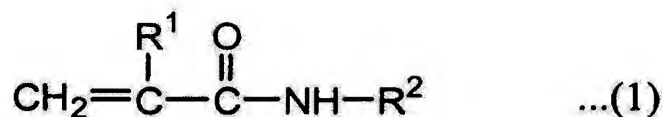


(ただし $\text{R}^6$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドであることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体。

- [12] 請求項6～11のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体を必須成分として含むことを特徴とする導電性樹脂。
- [13] 請求項12に記載の導電性樹脂において、不飽和アルコール単位とハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位とを含む不飽和アルコール系共重合体、部分アセタール化不飽和アルコール系重合体、メラミン樹脂、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリアセタール、ウレタン樹脂、セルロース又はその変性物、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル並びにポリ酢酸ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする導電性樹脂。
- [14] 請求項12又は13に記載の導電性樹脂を含む溶液からなることを特徴とするコーティング剤。

[15] 少なくとも下記式(1):

[化5]



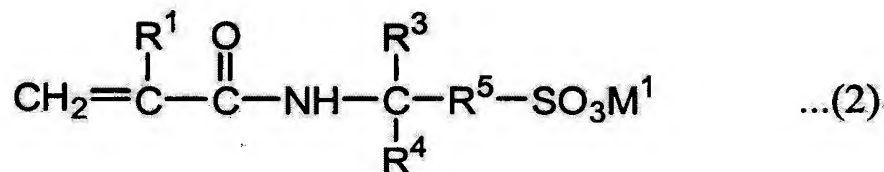
(ただし $\text{R}^1$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体にリン系酸残基が導入されたリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合してなることを特徴とする固体高分子電解質膜。

[16] 請求項15に記載の固体高分子電解質膜において、前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドはアミド基に前記リン系酸残基が導入されていることを特徴とする固体高分子電解質膜。

[17] 請求項15又は16に記載の固体高分子電解質膜において、前記リン系酸残基はホスホン酸基又はポリホスホン酸基であることを特徴とする固体高分子電解質膜。

[18] 請求項15～17のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、前記(メタ)アクリルアミド系単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド及び下記式(2):

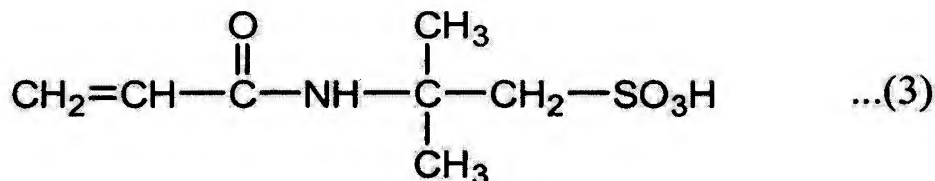
[化6]



(ただし $\text{R}^1$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素基又は炭素数1～3のアルキル基であり、 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキレン基であり、 $\text{M}^1$ は水素基、金属又は3級アミン残基である。)により表されるアクリルアミドアルカンスルホン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする固体高分子電解質膜。

- [19] 請求項18に記載の固体高分子電解質膜において、前記アクリルアミドアルカンスルホン酸塩は、下記式(3):

[化7]



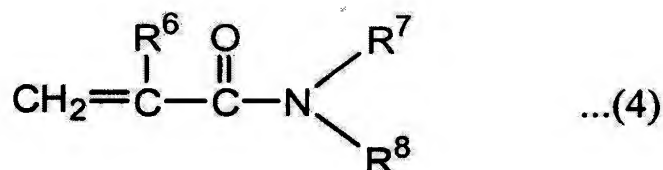
により表されるターシャリーブチルアクリルアミドスルホン酸であることを特徴とする固体高分子電解質膜。

- [20] 請求項15～19のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、他の不飽和化合物を共重合成分として含むことを特徴とする固体高分子電解質膜。
- [21] 請求項20に記載の固体高分子電解質膜において、前記他の不飽和化合物は、(a) 分子内にエチレン性不飽和結合と酸性基とを各々1個以上有する不飽和化合物及び／又は(b) 分子内に1個以上のエチレン性不飽和結合を有するが酸性基を有しない不飽和化合物であり、前記酸性基を有する不飽和化合物は、リン酸基、スルホン酸基、カルボン酸基及びアルコール性水酸基からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸性基を有し、前記酸性基を有しない不飽和化合物は(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル、アルキルアミノ基含有不飽和単量体、共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、ビニル芳香族-共役ジエン系液状オリゴマー又はその誘導体、置換又は無置換のスチレン、ハロゲンビニル、脂肪酸ビニルエステル、及びフッ素基含有不飽和単量体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする固体高分子電解質膜。
- [22] 請求項21に記載の固体高分子電解質膜において、前記アルコール性水酸基を有する不飽和化合物はリン酸エステル化されていることを特徴とする固体高分子電解質膜。
- [23] 請求項20～22のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、前記他の不飽和化合物は分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上含む架橋剤であることを特徴

とする固体高分子電解質膜。

- [24] 請求項21～23のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、前記アルキルアミノ基含有不飽和単量体は、下記式(4):

[化8]



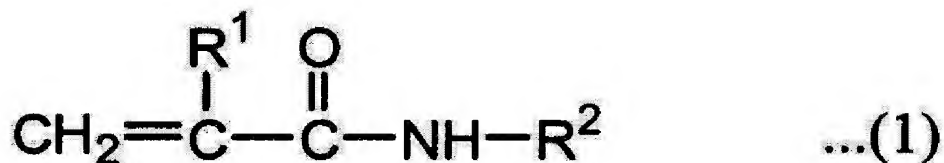
(ただし $\text{R}^6$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドであることを特徴とする固体高分子電解質膜。

- [25] 請求項15～24のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、不飽和アルコール単位とハロゲンビニル単位及び／又は脂肪酸ビニル単位とを含む不飽和アルコール系共重合体、部分アセタール化不飽和アルコール系重合体、メラミン樹脂、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリアセタール、ウレタン樹脂、セルロース又はその変性物、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル並びにポリ酢酸ビニルからなる群から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする固体高分子電解質膜。

- [26] 請求項15～25のいずれかに記載の固体高分子電解質膜を用いたことを特徴とする燃料電池。

- [27] 活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、(a) 下記式(1):

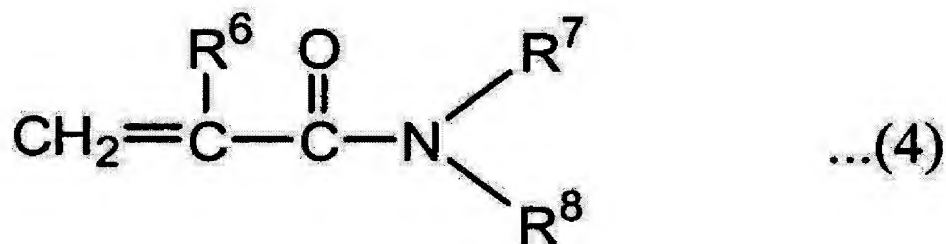
[化9]



(ただし $R^1$ は水素基又はメチル基であり、 $R^2$ は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) 前記(メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種とを反応させることを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法。

- [28] 請求項27に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法において、前記活性水素を含まない溶媒として下記式(4):

[化10]



(ただし $R^6$ は水素基又はメチル基であり、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種を用いることを特徴とする方法。

- [29] 請求項28に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドの製造方法において、前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしてN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いることを特徴とする方法。

- [30] 活性水素を含まない溶媒及び／又は酸性溶媒中で、(a) 下記式(1):

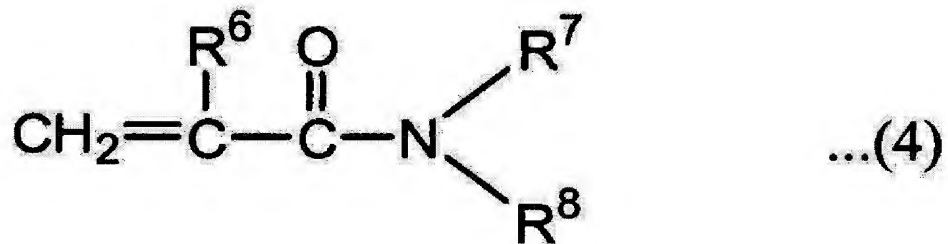
[化11]



(ただし $\text{R}^1$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ は水素基又は置換もしくは無置換の炭化水素基である。)により表される(メタ)アクリルアミド系単量体と、無水リン酸及び／又はオキシ塩化リンとを反応させ、得られた反応生成物を加水分解するか、(b) 前記(メタ)アクリルアミド系単量体と、リン酸、ピロリン酸及びポリリン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種とを反応させることにより、リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを調製し、少なくとも得られたリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを重合することを特徴とするリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法。

- [31] 請求項30に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法において、前記活性水素を含まない溶媒として下記式(4):

[化12]



(ただし $\text{R}^6$ は水素基又はメチル基であり、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ はそれぞれ独立にアルキル基である。)により表されるN, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドを用いて前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドを調製し、得られた反応溶液を用いて前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドと前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミドとを共重合することを特徴とする方法。

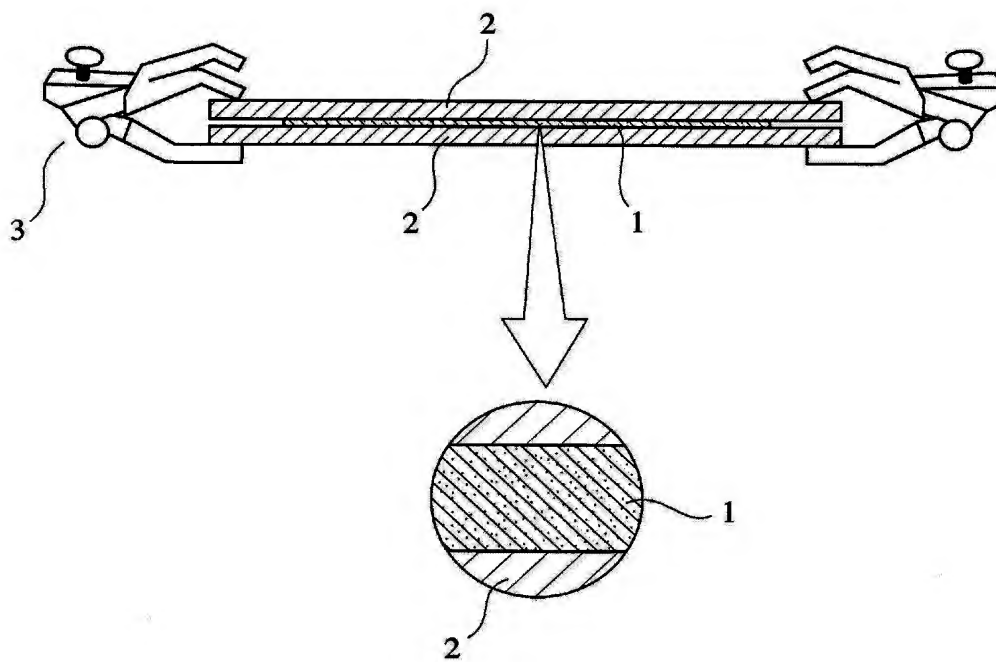
- [32] 請求項31に記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法にお

いて、前記N, N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドとしてN, N-ジメチル(メタ)アクリルアミドを用いることを特徴とする方法。

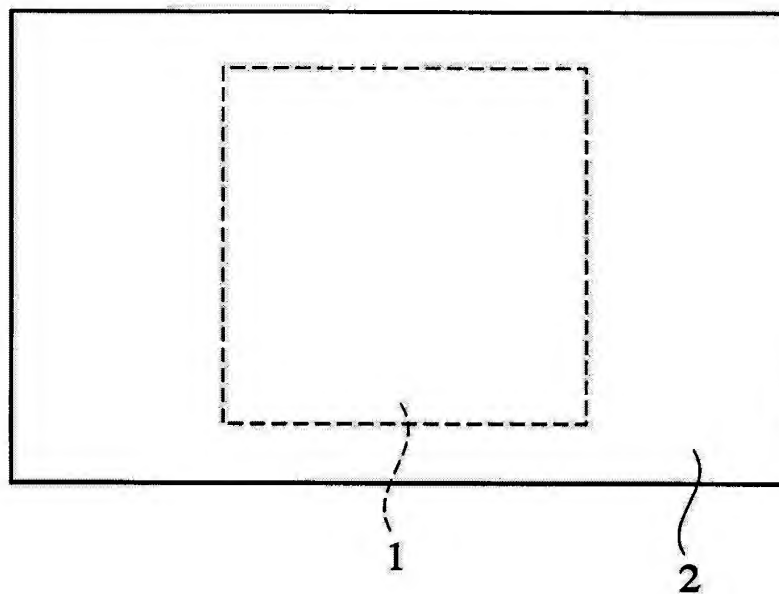
- [33] 請求項30～32のいずれかに記載のリン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド系重合体の製造方法において、少なくとも前記リン系酸残基含有(メタ)アクリルアミド及び剥離剤を含む組成物を調製し、得られた組成物を二枚の支持基板に挟んだ状態で放射線重合することを特徴とする方法。



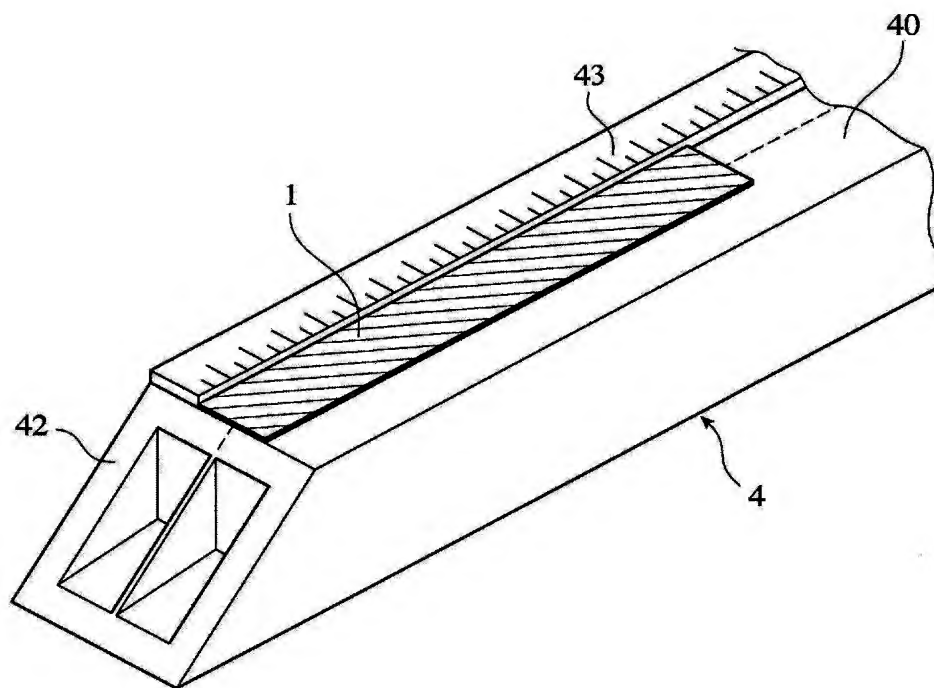
[図1]



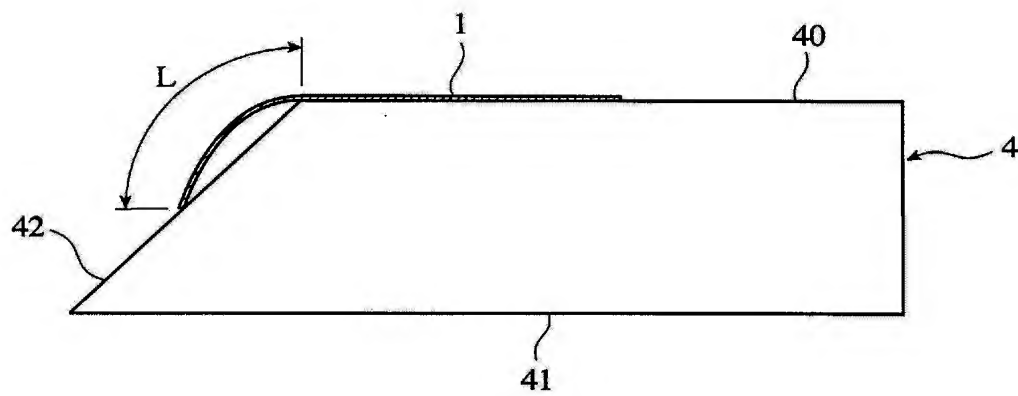
[図2]



[図3(a)]



[図3(b)]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002939

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/58, C07F9/24, C08L33/26, 101/12, C09D5/24, 101/00, 133/02, 133/26, 159/00, 161/28, 175/04, H01B1/06, 1/12, H01M8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/58, C07F9/24, C08L33/26, 101/12, C09D5/24, 101/00, 133/02, 133/26, 159/00, 161/28, 175/04, H01B1/06, 1/12, H01M8/02, 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/035013 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH), 01 May, 2003 (01.05.03), Claims; pages 26, 28, 30 & EP 1437999 A1 & AU 2002349006 A1 & US 2004/266906 A1	1-4, 6-8, 11
X	JP 3-76762 A (Coatex S.A.), 02 April, 1991 (02.04.91), Claims; page 8, lower left column, line 4 to page 17, lower left column, line 4 & EP 412027 A & FR 2650594 A & AU 9060103 A & NO 9003424 A & FI 9003872 A & CA 2020584 A & US 5145902 A	1-4, 6-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May, 2005 (10.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-199698 A (Hoechst AG.), 12 November, 1984 (12.11.84), Claims; page 2, lower left column, line 18 to page 4, upper left column, the last line & EP 123199 A & DE 3313819 A & US 4526728 A & CA 1224802 A	1-4, 6-8
A	JP 2003-257238 A (Nitto Denko Corp.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claims (Family: none)	1-33
A	JP 2003-22823 A (Nitto Denko Corp.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims (Family: none)	1-33
A	JP 2003-20308 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims (Family: none)	1-33

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F220/58, C07F9/24, C08L33/26, 101/12, C09D5/24, 101/00, 133/02, 133/26, 159/00, 161/28, 175/04, H01B1/06, 1/12, H01M8/02, 8/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F220/58, C07F9/24, C08L33/26, 101/12, C09D5/24, 101/00, 133/02, 133/26, 159/00, 161/28, 175/04, H01B1/06, 1/12, H01M8/02, 8/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2003/035013 A1 (DENTSPLY DETREY GMBH) 2003.05.01, 特許請求の 範囲、26頁、28頁、30頁 & EP 1437999 A1 & AU 2002349006 A1 & US 2004/266906 A1	1-4, 6-8, 11
X	JP 3-76762 A (コアテックス・エス・アール) 1991.04.02, 特許請求の範囲、8頁左 下欄4行~17頁左下欄4行 & EP 412027 A & FR 2650594 A & AU 9060103 A & NO 9003424 A & FI 9003872 A & CA 2020584 A & US 5145902 A	1-4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-199698 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1984. 11. 12, 特許請求の範囲、 2 頁左下欄 1 8 行～4 頁左上欄末行 & EP 123199 A & DE 3313819 A & US 4526728 A & CA 1224802 A	1 - 4 , 6 - 8
A	JP 2003-257238 A (日東電工株式会社) 2003. 09. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3 3
A	JP 2003-22823 A (日東電工株式会社) 2003. 01. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 3 3
A	JP 2003-20308 A (株式会社豊田中央研究所) 2003. 01. 24, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1 - 3 3